

PROCESSI DI TRASPORTO E DISPERSIONE DI INQUINANTI IN ATMOSFERA.

Programma di Chimica Fisica Ambientale (3 CFU)

Natura dei **processi di trasporto**, coefficiente di attrito.

Sedimentazione; legge di Stokes. **Viscosità** dinamica e cinematica; numero di Reynolds.

Conduttanza e **conduttività**; salinità.

Bilanci di massa. Portata in entrata, uscita e termine reazionale.

Bilancio differenziale per un componente.

Diffusione molecolare e turbolenta; leggi di Fick; fattori che influenzano la diffusività. Stabilità dell'aria. Dispersione di inquinanti in atmosfera; **modello di Pasquill** per di pennacchio di fumo emesso da ciminiera; valutazione di concentrazione di inquinante al suolo; simulazioni al computer.

Basi di cinetica chimica; equazioni cinetiche più frequenti.

Bilanci di energia. Equazione di **Bernoulli** per fluidi incompressibili e per gas. Diminuzione della **pressione atmosferica** e della **temperatura** con l'**altitudine**. Spinta di Archimede e aumento di pressione con la profondità in acqua. Variazione della distribuzione dei componenti volatili nell'atmosfera con l'altitudine.

Energia termica; trasporto per **conduzione**, **convezione**, **irraggiamento** termico (leggi di Stefan-Boltzmann e di Wien).

Assorbimento di radiazioni nell'infrarosso: **effetto serra**.

Problema dell'**ozono** e ciclo di reazioni rilevanti nella stratosfera.

Ozono ed **inquinamento fotochimico** nella troposfera.

Inquinamento dell'aria da processi di combustione; rendimento del ciclo Otto (motori a benzina) e ciclo Diesel (motori a gasolio).

Testi - Sono sufficienti le diapositive seguenti, tratte in gran parte da:

- R. Francesconi, *Appunti di Chimica Fisica Ambientale*, CLUEB, BO, 2002

- Cap. 19 di P.A. Vesilind, J.J. Pierce, R.F. Weine, *Environmental Engineering*, 3^a Ediz., Butterworth-Heinemann, Boston, 1994 ; - Cap. 15 di D. Eisenberg, D. Crothers, *Physical Chemistry*, The Benjamin/Cummings Publ. Co., 1979.

PROCESSI DI TRASPORTO

Un processo di trasporto comporta un flusso di materia. Quando una forza (F) è applicata ad una particella dal moto casuale emerge un moto netto in una direzione. Ne consegue un flusso netto (particelle per unità di tempo e superficie), ovvero, un **processo di trasporto**. Tra questi, la sedimentazione (forza gravitazionale o centrifuga), la conduttanza (forze elettrostatiche) e la diffusione (dovuta a un gradiente di potenziale chimico, ovvero, di concentrazione).

In generale, $dU = -F dx$, dove U = energia potenziale e x = distanza.

In assenza di attrito con il mezzo in cui si muove, la velocità di una particella sottoposta ad una forza costante aumenterebbe continuamente. Alla forza F si oppone la forza resistiva ($f v$, con f = **coefficiente di attrito** $\equiv massa/t$ e v = velocità) che agisce in direzione opposta ed aumenta linearmente con la velocità. In brevissimo tempo (dell'ordine di grandezza di 10^{-13} s in fase liquida) si raggiunge una velocità massima e costante (accelerazione $= dv/dt = 0$) poichè la forza netta diventa nulla:

$$F - f v = 0$$

dove $v = F/f$ è la velocità del processo di trasporto.

NOTA - La velocità di trasporto non coincide con la velocità assoluta, ma è la velocità netta lungo una direzione preferenziale (generalmente molto minore di quella assoluta).

Ad es., dall'equazione di Maxwell per la velocità assoluta media di un gas (teoria cinetica dei gas)

$$\langle v \rangle = [8 K_B T / \pi m]^{1/2}$$

con $K_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$, $m = 32 \cdot 10^{-3} / (6 \times 10^{23}) \text{ kg}$

si può calcolare che la $\langle v \rangle$ assoluta media di una molecola O_2 a $T = 300 \text{ K}$ è circa 444 m/s (1600 km/ora).

SEDIMENTAZIONE

Processo per cui particelle sospese in un fluido si accumulano a causa dell'esistenza di un campo di forze. Questo può essere tipicamente provocato dalla forza di gravità (*sedimentazione per gravità* o *decantazione*) o dalla forza centrifuga (*sedimentazione centrifuga*).

Come per ogni altro processo di trasporto si ha un brevissimo intervallo di tempo iniziale (dell'ordine di 10^{-12} - 10^{-13} s in fase liquida) in cui la particella accelera, prima di raggiungere una velocità finale (costante) di caduta.

Sedimentazione libera - Si intende la sedimentazione di una singola particella in un fluido puro, in assenza di perturbazioni dovute ad altre particelle circostanti (ovvero in condizione di diluizione infinita).

Sedimentazione per gravità o **decantazione** - È un metodo meccanico di separazione delle fasi che compongono un'emulsione o una sospensione basato sulla sedimentazione spontanea, dovuta alla forza di gravità. Esso risulta quindi tanto più efficace quanto più le particelle in sospensione hanno densità maggiore rispetto al liquido che fa da solvente. Un altro parametro che influisce sulla velocità è la dimensione delle particelle sospese. Più sono piccole meno la decantazione risulta efficace.

Nella sedimentazione per gravità sono coinvolte tre forze: quella gravitazionale (F_g), a cui si oppongono la spinta di Archimede (F_A) e la forza resistiva del mezzo ($F_R = f v$), che agiscono in direzione opposta.

$$F_g - F_A - f v = 0$$

con $F_g = m g = \rho V g$ ($\rho = \text{densità della particella}$,
 $g = \text{accelerazione di gravità} = 9.81 \text{ m s}^{-2}$)

$$F_A = \rho_m V g \quad (\rho_m = \text{densità del mezzo})$$

$$\Rightarrow (\rho - \rho_m) V g - f v = 0$$

$$\Rightarrow v = (\rho - \rho_m) V g / f$$

La forza resistiva ($f v$) è proporzionale alla velocità di sedimentazione. La costante di proporzionalità è il coefficiente di attrito f .

Per il moto di una sfera in un mezzo fluido viscoso in regime laminare con *numero di Reynolds* < 1 (vedere Diapo successive), per il coefficiente di attrito viscoso vale la **legge di Stokes**; quanto più il fluido è viscoso, tanto minore è la velocità di una sfera lasciata cadere per gravità:

$$f = 6 \pi \eta r \Rightarrow F_R = f v = 6 \pi \eta r v$$

($\eta = \text{coefficiente di viscosità}$, $r = \text{raggio della sfera}$).

$$\Rightarrow v = (\rho - \rho_m) V g / f = (\rho - \rho_m) V g / 6 \pi \eta r =$$

$$= (\rho - \rho_m) g \frac{4/3 \pi r^3}{6 \pi \eta r} \Rightarrow v = \frac{2(\rho - \rho_m) g r^2}{9 \eta}$$

NOTA – La dipendenza quadratica della velocità dal raggio vale anche per la velocità di discesa delle gocce di pioggia nell'atmosfera. Le micro-goccioline abbastanza piccole da potere penetrare nei polmoni, essendo più lente, sono proprio quelle che contengono inquinanti in concentrazione maggiore, perché rimangono più a lungo in contatto con l'atmosfera.

La sedimentazione di un insieme di particelle in un fluido viene chiamata **sedimentazione ostacolata**, in contrapposizione alla sedimentazione libera, quando la velocità di caduta di ogni particella viene ad essere influenzata dalla presenza di particelle circostanti.

In particolare, per un sistema di particelle di densità uguale e dimensioni variabili tra r_{min} e r_{max} , se fissiamo la nostra attenzione su una particella di raggio r_i , la sua velocità terminale di caduta sarà aumentata dalle particelle circostanti di raggio $> r_i$, che hanno un'azione di trascinamento sulla particella in questione, e allo stesso tempo sarà diminuita dalle particelle circostanti di raggio $< r_i$, che avranno l'effetto di aumentare la viscosità apparente del fluido.

Se le deviazioni sono abbastanza grandi da non potere applicare la legge di Stokes, bisogna ricorrere ad un test empirico per la misurazione della velocità di caduta (*velocità di sedimentazione*) dell'insieme di particelle.

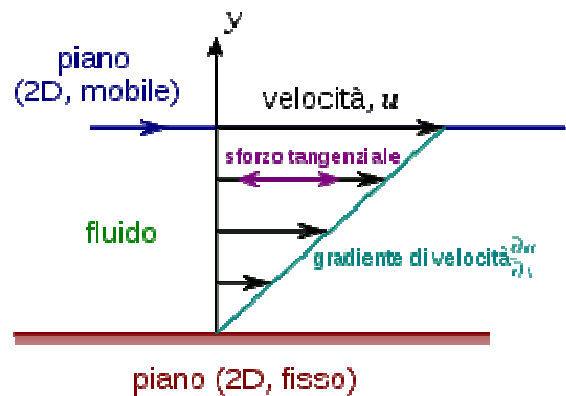
VISCOSITÀ

La viscosità è una proprietà dei fluidi che indica la resistenza allo scorrimento. Dipende dalla natura del fluido e dalla temperatura e viene solitamente indicata con la lettera greca η (*eta*) per richiamare il collegamento con il coefficiente di attrito della meccanica classica.

Nei liquidi la viscosità decresce all'aumentare della temperatura, nei gas invece aumenta.

VISCOSITÀ DINAMICA (o assoluta)

Da un punto di vista matematico è possibile pensare di misurare la forza (per unità di superficie) che occorrerebbe applicare ad uno straterello di fluido per modificarne la velocità rispetto ad un altro straterello posto ad una distanza fissa (h)



Rappresentazione degli sforzi tangenziali agenti su un fluido.

$$\frac{F}{S} = \eta \left(\frac{dv}{dh} \right)$$

dove :

F , forza che viene applicata ai piani di misurazione

η , coefficiente di attrito o di viscosità, detto “viscosità”

dv , differenza di velocità tra i due strati

dh , distanza tra i due strati

S , superficie dei due strati

L'equazione, attribuita ad Isaac Newton, definisce un ***comportamento viscoso ideale***, caratterizzato da un valore del coefficiente di viscosità η indipendente dallo sforzo di taglio F/S (tensione tangenziale) e dal gradiente della velocità di scorrimento dv/dh (shear rate) .

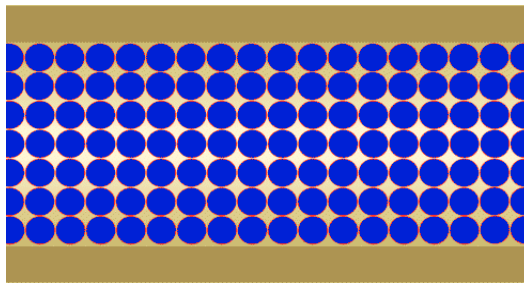
In realtà, per molti fluidi il coefficiente di viscosità η non è costante. In ogni caso, più grande è la viscosità, più grande è la forza richiesta per mantenere un certa velocità di scorrimento.

Un fluido caratterizzato da una risposta nel gradiente di velocità di scorrimento non lineare rispetto allo sforzo di taglio si denomina *fluido non newtoniano*.

La viscosità misura in qualche modo la *coesione* del fluido: ad esempio, il vetro (che non ha un *punto di fusione* definito, non possedendo una struttura cristallina) può essere visto come un fluido ad altissima viscosità.

Un fluido con viscosità nulla ($\eta = 0$) e densità costante al variare della pressione (incomprimibile), è detto fluido ideale. Una viscosità nulla viene anche associata al termine “superfluidità”. Tale caratteristica è nota in riferimento all’isotopo dell'elio ^4He a temperatura inferiore a 2,17 K.

Si parla di *flusso laminare* o di *regime laminare* quando il moto del fluido avviene con scorrimento di strati infinitesimi gli uni sugli altri senza alcun rimescolamento di fluido, neanche su scala microscopica. Il flusso è governato dalle forze viscosse ed è costante nel tempo.



DIMENSIONI E UNITÀ DI MISURA.

La viscosità ha le dimensioni di *pressione × tempo* e nel Sistema Internazionale si misura in *pascal . secondo*, ***Pa s***.

In termini di grandezze fondamentali ha dimensioni di ***massa . L⁻¹ . t⁻¹*** (*massa* diviso *lunghezza* e *tempo*)

$$\Rightarrow 1 \text{ Pa s} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

È ancora in uso anche il ***poise (P)***, che appartiene al sistema *c g s* $\Rightarrow 1 \text{ poise} = 1 \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Valgono le relazioni: ***1 Pa s = 10 P = 1000 cP***

Per la misura della viscosità assoluta è molto usato il centipoise, ***cP***, corrispondente al ***mPa s*** (*milliPa s*). In queste unità la viscosità dell'acqua a temperatura ambiente è circa 1 *cP* (1,001 *cP* a 20 °C).

Il lavoro W eseguito dalla forza sul fluido (es., una soluzione) lo riscalda. Le dimensioni della viscosità sono tali che moltiplicando per il quadrato della shear rate $(dv/dh)^2$, (dimensioni $\equiv t^{-2}$), si ottiene la velocità di dissipazione di energia (E) per unità di volume (V) di fluido. Infatti, ricordando che le dimensioni di E sono *massa* $L^2 t^{-2}$ e che $E/V \equiv \text{massa } L^{-1} t^{-2}$) :

$$\eta (dv/dh)^2 = \text{massa } L^{-1} t^{-1} \times t^{-2} \equiv E V^{-1} t^{-1}$$

VISCOSITÀ CINEMATICA

La ***viscosità cinematica*** è definita come il rapporto tra la *viscosità dinamica* di un fluido e la sua *densità*. Fornisce una misura della resistenza a scorrere di una corrente fluida sotto l'influenza della gravità, poiché questa tendenza dipende sia dalla viscosità assoluta (dinamica) che dal peso specifico del fluido. Quando due fluidi di uguale volume sono messi in viscosimetri capillari identici e lasciati scorrere per gravità, il fluido avente maggior viscosità cinematica impiega più tempo a scorrere rispetto a quello meno viscoso.

Ad esempio il mercurio risulta avere una viscosità dinamica 1,7 volte maggiore di quella dell'acqua, ma, a causa della sua elevata densità (13.6 g/cm^3), esso percola molto più rapidamente da uno stesso foro a parità di volume. In effetti la viscosità cinematica del mercurio è circa otto volte minore di quella dell'acqua a temperatura ambiente.

Poiché la viscosità cinematica è semplicemente il rapporto tra viscosità dinamica e densità, dimensionalmente è espressa da $[massa \ L^{-1} \ t^{-1} \times L^3 / massa] \equiv L^2/t$, dove L è una lunghezza e t è il tempo. Come unità di misura della viscosità cinematica si usa ancora generalmete lo *stokes* ($St = 1 \text{ cm}^2/s$, sistema *cgs*; confrontare più avanti con coeff. di diffusione) e più spesso il sottomultiplo *centistokes* (cSt). Nel SI la viscosità cinematica è espressa al $m^2 s^{-1}$, che corrisponde a $10^4 St$ o $10^6 cSt$.

NUMERO DI REYNOLDS

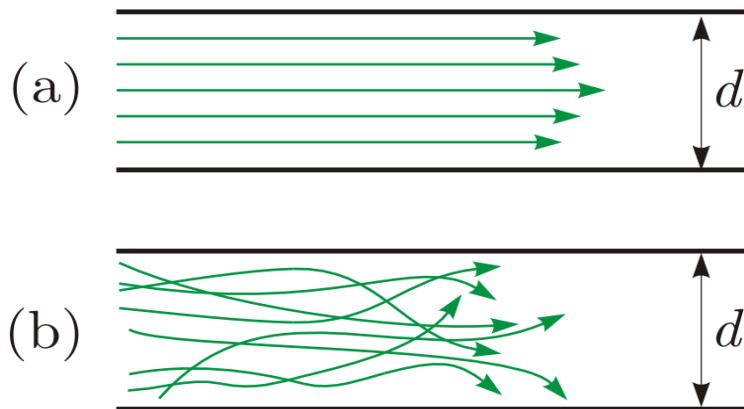
Il *numero di Reynolds* (Re) è un *parametro adimensionale*, usato in fluidodinamica, proporzionale al rapporto tra le forze d'inerzia e le forze viscosi. *Reynolds* osservò che si poteva descrivere la dinamica del flusso combinando la velocità media u (Diapo 13), il diametro del tubo d e la viscosità cinematica ν in un unico fattore adimensionale ($\equiv L \ t^{-1} \cdot L / L^2 \ t^{-1}$), definito come :

$$Re = u d / \nu$$

L'esperimento consisteva in un tubo trasparente rettilineo nel quale circolava un flusso a portata costante, nel quale veniva iniettato un colorante.

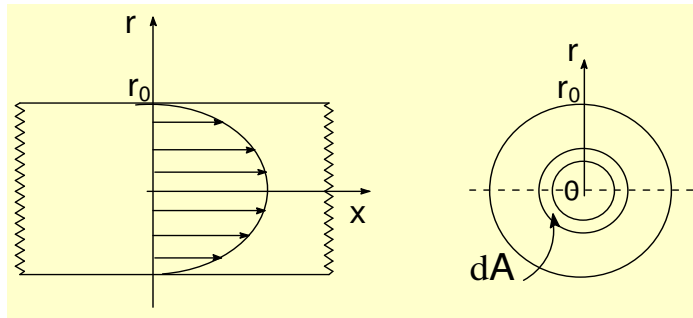
Reynolds individuò tre differenti tipologie di flusso:

- per valori $Re \leq 2000$ il flusso si mantiene stazionario, come se fosse formato da lamine sottili interagenti solo mediante sforzo tangenziale (*flusso laminare*). Il colorante inserito nel flusso si muove lungo una sottile linea che rimane parallela alla direzione del tubo.
- per valori $2000 \leq Re \leq 3000$ la linea colorata perde la sua stazionarietà formando piccole ondulazioni che dipendono dal tempo, rimanendo tuttavia sottile (*regime di transizione*).
- per valori $Re \geq 3000$, le oscillazioni aumentano e il colorante tende a diffondersi nel flusso (*regime turbolento*), caratterizzato da un moto disordinato, non stazionario e tridimensionale.



Rappresentazione del regime di moto laminare (a) e turbolento (b) all'interno di un condotto cilindrico.

ESERCIZIO – Calcolo della VELOCITÀ MEDIA di scorrimento in una tubazione di un liquido viscoso a regime laminare (profilo parabolico).



La velocità del fluido varia con il raggio: $v = C (r_o^2 - r^2)$

\Rightarrow al centro, per $r = 0$ si ha $v_{max} = C r_o^2$

Calcolo della velocità media $\langle v \rangle$ rispetto alla superf. A :

con : $A = \pi r_o^2$, $dA = 2 \pi r dr$

$$\Rightarrow \quad \langle v \rangle = \frac{\int_A v dA}{\int_A dA} = \frac{\int_A v dA}{A}$$

$$\begin{aligned} \langle v \rangle &= \frac{1}{\pi r_o^2} 2 \pi C (r_o^2 \int_0^{r_o} r dr - \int_0^{r_o} r^3 dr) = \\ &= \frac{1}{r_o^2} 2 C (r_o^2 \times \frac{1}{2} r_o^2 - \frac{1}{4} r_o^4) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \quad \langle v \rangle = \frac{1}{2} C r_o^2 \quad \text{NOTA : } \langle v \rangle = \frac{1}{2} v_{max}$$

CONDUTTANZA e CONDUTTIVITÀ

Nel caso della **conduttanza** (che da tempo ha sostituito il termine storico “*conducibilità*”), la forza in gioco è di tipo elettrostatico. Valgono le relazioni riportate sotto, dove U indica l'energia potenziale.

$$m \frac{d v}{d t} = F - f v = 0 \quad F = - \frac{dU}{dr}$$

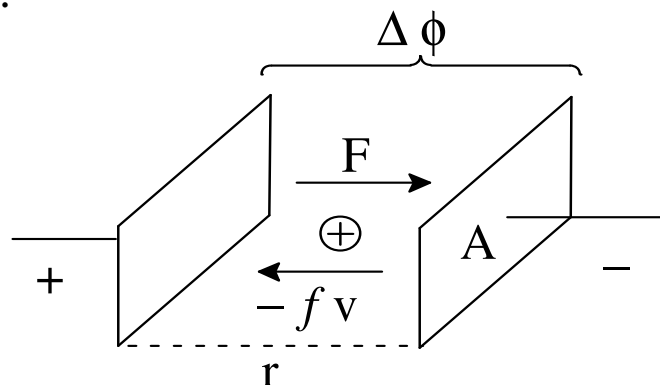
$$U = \frac{q \cdot q'}{r} \Rightarrow F = \frac{q \cdot q'}{r^2}$$

$$\Delta \phi = \frac{U}{q'} = \frac{q}{r}$$

$$E^* = - \frac{d \Delta \phi}{dr} = \frac{F}{q'} = \frac{q}{r^2}$$

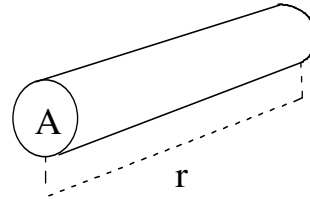
Valgono quindi le relazioni: $F = E^* \cdot q$; $U = \Delta \phi \cdot q$

Agli elettrodi della cella del conduttimetro viene applicata una **differenza di potenziale** ($\Delta \phi \equiv \text{Coulomb/metro} \equiv \text{Volt}$) che produce un **campo elettrico** ($E^* \equiv \text{Volt /metro}$). Una particella carica viene quindi sottoposta ad una forza F ($\equiv \text{Newton}$).



Legge di Ohm : l'intensità di corrente i ($\equiv \text{Coulomb s}^{-1} \equiv \text{Ampere}$) è proporzionale a $\Delta\phi$ ($\equiv \text{Volt}$) e inversamente proporzionale alla resistenza R ($\equiv \text{Ohm}$).

$$R = \frac{\Delta\phi}{i}$$



La resistenza è proporzionale alla lunghezza (r) e inversamente proporzionale alla sezione (A): $R \cdot A / r$ ($\equiv \text{Ohm cm}$) è la **resistenza specifica**, ovvero, la resistenza normalizzata per unità di lunghezza e superficie.

La corrente i è proporzionale alla superficie A e al campo E^* ($= \Delta\phi / r$)

$$\Rightarrow i = k A E^* = k A \Delta\phi / r$$

$$k = \frac{i}{\Delta\phi} \frac{r}{A} = \frac{1}{R} \frac{r}{A} \quad (\equiv \text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1})$$

La costante di proporzionalità k è l'inverso della resistenza specifica ed è detta **conduttività** (*conducibilità specifica*, secondo la vecchia nomenclatura).

La conduttività ($\equiv \text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \equiv \text{Siemens cm}^{-1}$) è la conduttanza normalizzata per unità di superficie e di distanza tra gli elettrodi della cella, mentre la conduttanza ($\text{Ohm}^{-1} \equiv \text{Siemens}$) è semplicemente l'inverso della resistenza ($1/R = i / \Delta\phi$).

NOTA. Le unità normalmente usate ($\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) appartengono a sistemi diversi.

Quando il conduttore è una soluzione c'è un ulteriore importante fattore. A parità di altre condizioni, la conduttività è proporzionale alla concentrazione degli ioni.

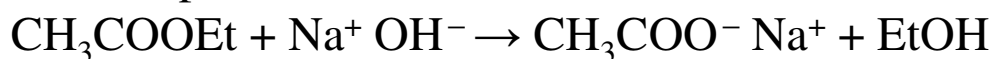
La **conduttività ionica equivalente**

($\equiv \text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1} / \text{equiv cm}^{-3} \equiv \text{Ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{equiv}^{-1}$) è la conduttività normalizzata anche per la concentrazione di cariche (*equivalenti cm⁻³*).

La conduttività equivalente varia per le diverse specie ioniche, a causa del diverso coefficiente di attrito f che determina una diversa velocità di trasporto. In gergo, si dice che le diverse specie cariche hanno diversa mobilità (u).

$v = F/f = E \cdot q / f = E \cdot u$, dove $u = q/f$ è la **mobilità ionica**.

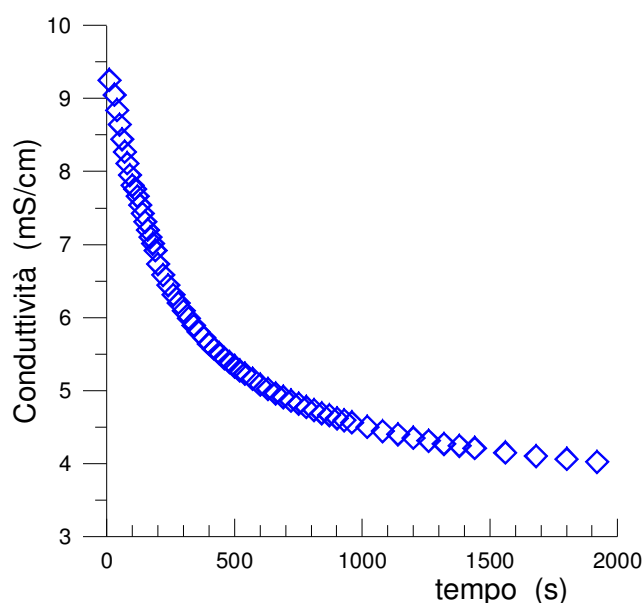
Ad esempio, la reazione



può essere agevolmente seguita per via conduttivimetrica poiché, pur non variando il numero di specie cariche, la

conduttività equivalente ($42 \text{ S cm}^2 \text{eq}^{-1}$) dell'anione acetato è sensibilmente inferiore a quella ($198 \text{ S cm}^2 \text{eq}^{-1}$) dell'anione idrossido (più piccolo).

Quindi, la conduttività diminuisce nel tempo, con il grado di avanzamento della reazione.



SALINITÀ

La *salinità* è un parametro che esprime il contenuto in sali di un corpo idrico, quindi è correlato alla conduttività. Mentre in passato la salinità era determinata sulla base della *clorinità*, grandezza che esprime il contenuto totale di cloruri (Cl^-), bromuri (Br^-) e ioduri (I^-), attualmente l'unità di misura ufficialmente adottata si basa sulla conduttività elettrica e quindi rende maggiormente conto di tutto l'insieme dei sali presenti in soluzione.

Il termine tecnico utilizzato per indicare il contenuto in sali dell'oceano è *alinità*, dal fatto che gli alogenuri (in particolare Cl^-) sono gli anioni più abbondanti presenti nella miscela di elementi dissolti.

L'alinità viene tradizionalmente espressa in parti per mille (*ppt* o anche ‰). Considerando la densità (1.03 kg/L) dell'acqua di mare come unitaria, l'alinità corrisponde approssimativamente ai grammi di sale per litro di soluzione.

BILANCI DI MASSA

Per fare un bilancio di massa (m), come di altro tipo, occorre :

- 1) assegnare un volume (V) di controllo;
- 2) scegliere l'intervallo di tempo (t) su cui eseguire il bilancio;
- 3) definire le unità di misura per ogni grandezza (V , t , m , ...).

L'equazione (differenziale) fondamentale per la **PORTATA PONDERALE** ($\omega \equiv m/t$) è :

$$\omega = dm/dt = Ac = En - Us + Cr$$

(**A**ccumulo = **E**ntrata – **U**scita + **C**reazione)

Il termine Cr deriva dalla presenza di reazioni chimiche.

Per la massa totale $Cr = 0$, ma per un solo componente (k)

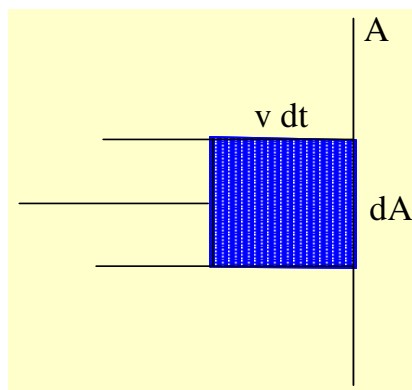
$$\rightarrow Cr_k = v_k r V M_k \neq 0,$$

dove: $r = dC/dt$ = velocità di reaz. di specie con coeff.

stechiom. = 1, C = concentrazione, M_k = massa molecolare,

v_k = coef. stech. (per i prodotti: $v > 0$, per i reagenti: $v < 0$).

Valgono le relazioni : $C = n/V$; $\rho = m/V$; $m = n M = \rho V$.



L'accumulo del componente k nel volume di controllo V è dato :

- dalle moli che entrano ed escono dalla superficie A permeabile a k ;
- dalle reazioni chimiche che producono o consumano k .

La **PORTATA VOLUMETRICA** ($\Psi = dV/dt$) è

$$\Psi = dV/dt = A \cdot dx/dt = A \cdot v \quad (\text{se la velocità } v \text{ è cost.}).$$

Se v non è cost. lungo la superficie A : $\Psi = \int_A v \, dA$

La corrispondente **portata ponderale per un componente k**

$$\omega_k = dm_k/dt = \rho_k dV/dt = \rho_k \Psi = \rho_k \int_A v_k \, dA$$

dove v_k è la comp. normale a dA .

Se si dispone della **v media** ($\langle v \rangle = \int_A v \, dA / A$) :

$$\Psi = \langle v \rangle A \quad \rightarrow \quad \omega_k = \rho_k \Psi = \rho_k \langle v_k \rangle A \quad (\text{eq. 1})$$

In presenza di reazioni, il **bilancio di massa** per il **componente k** diventa:

$$\Rightarrow \quad A c_k = \omega_k = \omega_k^{\text{En}} - \omega_k^{\text{Us}} + M_k V \sum_j v_{j,k} r_j \quad (\text{eq. 2})$$

(ricordando che $r = dC/dt$).

Invece, per il bilancio di massa totale il termine reazionale è sempre = 0, poiché $\sum_k v_k M_k = 0$, ovvero, le masse totali dei reagenti e dei prodotti sono uguali.

$$\Rightarrow \quad A c = dm/dt = \omega^{\text{En}} - \omega^{\text{Us}} \quad (\text{massa totale})$$

PORTATA IN MOLI ($\Phi \equiv n/t$)

Poiché $n_k = m_k/M_k$ e $C_k = \rho_k/M_k$, dividendo per M_k le equazioni 1) e 2) ottenute sopra per ω_k si ottengono le corrispondenti relazioni per il **bilancio in moli** per il **componente k**

$$\Phi_k = dn_k/dt = C_k \Psi = C_k \langle v_k \rangle A \quad \text{e anche}$$

$$\Phi_k = \Phi_k^{\text{En}} - \Phi_k^{\text{Us}} + dn_k^{\text{reaz}}/dt = \Phi_k^{\text{En}} - \Phi_k^{\text{Us}} + V \sum_j v_{j,k} r_j$$

NOTA .

- A differenza della *massa* totale, le moli totali possono variare in seguito ad una o più reazioni chimiche (j).

- Se le reazioni non comportano variazioni di volume ($V = \text{cost.}$) : $dV/dt = \Psi^{\text{En}} - \Psi^{\text{Us}} = 0 \Rightarrow \Psi^{\text{En}} = \Psi^{\text{Us}}$

In questo caso, se le sezioni di entrata e uscita di una **condotta** sono A e A' , si ha:

$$\langle v \rangle A = \langle v' \rangle A' = \text{cost.} \quad (\text{Legge di Castelli})$$

- In alcuni casi i bilanci si semplificano, come per un **SISTEMA STAZIONARIO** (tutte le grandezze sono costanti nel tempo) :

$$dn_k/dt = \Phi_k^{\text{En}} - \Phi_k^{\text{Us}} + V \sum_j v_{j,k} r_j = 0$$

$$\Rightarrow \Phi_k^{\text{Us}} - \Phi_k^{\text{En}} = V \sum_j v_{j,k} r_j$$

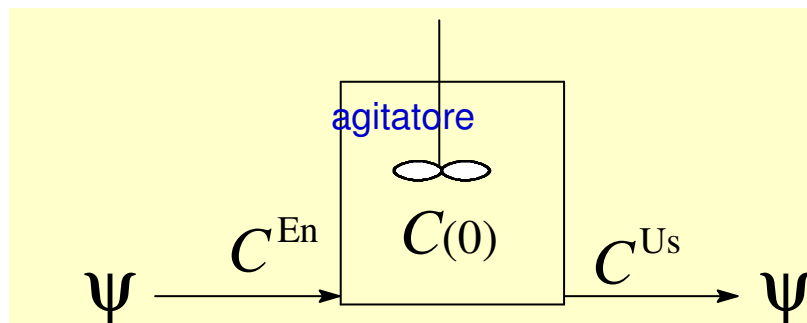
con $\Psi^{\text{En}} = \Psi^{\text{Us}}$ (ricordando che $\Phi_k = C_k \langle v_k \rangle A = C_k \Psi$)
dividendo per Ψ si ottiene :

$$\Rightarrow C_k^{\text{Us}} - C_k^{\text{En}} = (V/\Psi) \sum_j v_{j,k} r_j = \theta \cdot \sum_j v_{j,k} r_j$$

dove l'importante parametro θ ($= V/\Psi$) è il **tempo di permanenza medio** nel volume V .

NOTA. Questa equazione definisce una relazione, in condizioni di stato stazionario, tra le concentrazioni in entrata e uscita dal volume di controllo, se siamo in grado di esprimere r_j in funzione di C_k^{Us} ($= a C_k$ nel volume di controllo), ovvero, se conosciamo le equazioni cinetiche.

ABBATTIMENTO DI INQUINANTI IN FASE LIQUIDA



La concentrazione a tempo zero è $C(0)$; dentro la vasca si assume una concentrazione uniforme e uguale a C^{Us} .

Per il caso di bilancio in moli, al raggiungimento delle condizioni di stato stazionario, con

$$\Phi = C \Psi \text{ e } \Psi^{En} = \Psi^{Us} :$$

$$dn_k/dt = \Phi_k^{En} - \Phi_k^{Us} + V \sum_j v_{j,k} r_j = 0$$

e, dividendo per Ψ , si ottiene : $C_k^{Us} - C_k^{En} = \theta \cdot \sum_j v_{j,k} r_j$
con $\theta = V/\Psi =$ tempo medio di permanenza.

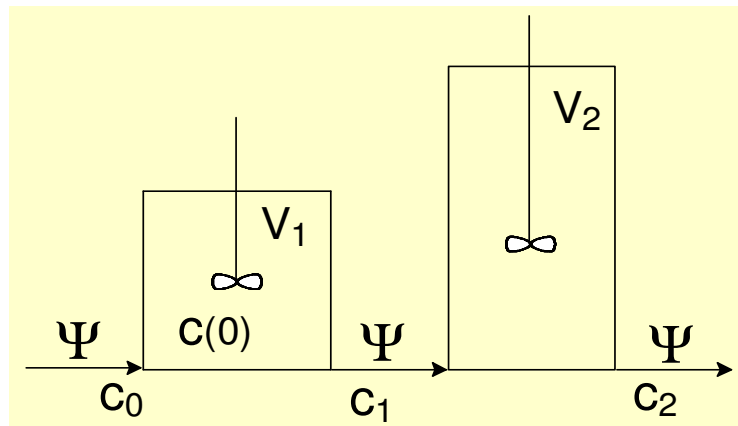
Se il reagente k scompare con un'unica cinetica di ordine 1

$\Rightarrow v = -1$; $r = dC^{reaz}/dt = KC$, dove $C = C^{Us}$:

$$C_k^{Us} - C_k^{En} = -\theta K C_k^{Us} \quad \Rightarrow \quad C_k^{Us} = \frac{C_k^{En}}{1 + K\theta}$$

NOTA - La C_k esistente a $t = 0$ non influenza il valore finale (a tempo infinito) di C_k^{Us} , ma solo il tempo necessario per raggiungere le condizioni di stato stazionario.

2 VASCHE IN SERIE



Stato stazionario: $C_1(\infty) = C_0 / (1 + K_1 \theta_1)$

La concentrazione C_2 in uscita dal secondo reattore si trova dalla stessa formula, tenendo presente che la concentrazione in entrata è $= C_1(\infty)$:

$$C_2(\infty) = C_1(\infty) / (1 + K_2 \theta_2) = C_0 / [(1 + K_1 \theta_1) (1 + K_2 \theta_2)]$$

NOTA. Ponendo $dC_2 / d\theta_1 = 0$, si dimostra che a parità della somma dei volumi $V_1 + V_2$ (quindi $\theta_1 + \theta_2 = \text{cost.}$) e con la stessa T nei due reattori (quindi $K_1 = K_2$) C_2 è **minima quando** $V_1 = V_2$.

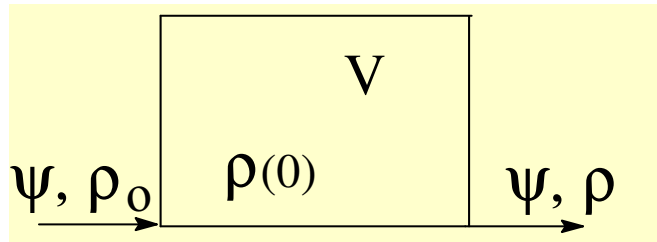
Definendo $\theta_1 + \theta_2 = \text{cost.}$, il denominatore diventa:

$(1 + K \theta_1) [(1 + K (\text{cost.} - \theta_1))]$; sviluppando e ponendo la derivata rispetto a $\theta_1 = 0$, si ottiene :

$$2\theta_1 = \text{cost.} = \theta_1 + \theta_2 \Rightarrow \theta_1 = \theta_2$$

DISINQUINAMENTO DI BACINI

Es. (5,II) p. 134



L'acqua di un bacino di 15000 m^3 contiene un componente tossico alla concentrazione $\rho(0)$ al tempo $t=0$; il bacino è alimentato da un corso d'acqua con portata volumetrica $\Psi = 1 \text{ m}^3/\text{s}$ e concentrazione costante ρ_0 del componente indesiderato. **Non** si hanno reazioni chimiche e le condizioni **non** sono di stato stazionario.

Determinare la concentrazione ρ in uscita in funzione del tempo e il tempo necessario perché la concentrazione ρ si riduca di 100 volte se alimentato con acqua pura ($\rho_0=0$).

Poiché manca il termine reazionale, il bilancio di massa è semplicemente $dm/dt = \omega^{\text{En}} - \omega^{\text{Us}}$

con $m = V \rho$; $\omega = \Psi \cdot \rho$ (con $\Psi^{\text{En}} = \Psi^{\text{Us}}$)

$$\Rightarrow dm/dt = V \cdot d\rho/dt = \Psi (\rho_0 - \rho)$$

$$\rightarrow d\rho/dt = (\Psi/V) (\rho_0 - \rho)$$

$$\text{ovvero: } d\rho / (\rho_0 - \rho) = dt / \theta$$

dove $\theta = V/\Psi$ è il tempo medio di permanenza.

NOTA. Analogo al bilancio in moli visto prima,

$$dn/dt = V \cdot dC/dt = \Phi^{\text{En}} - \Phi^{\text{Ex}} + V \sum_j \nu_{j,k} r_j =$$

$\Psi (C^{\text{En}} - C^{\text{Ex}}) + V \sum_j \nu_{j,k} r_j$, ma senza reazioni, nè condizioni di stato stazionario $\rightarrow dC/dt = \Psi/V (C^{\text{En}} - C^{\text{Ex}})$

Integrando:

$$\ln [(\rho_o - \rho) / (\rho_o - \rho(0))] = -t / \theta$$

$$\rightarrow \rho = \rho_o - (\rho_o - \rho(0)) \cdot e^{-t/\theta}$$

Se il bacino è alimentato con acqua pura ($\rho_o = 0$),

$$\rightarrow \rho = \rho(0) \cdot e^{-t/\theta}$$

NOTA: come l'equazione cinetica integrata per una reazione di ordine 1, con $K = 1/\theta$ (dimensioni $\equiv t^{-1}$).

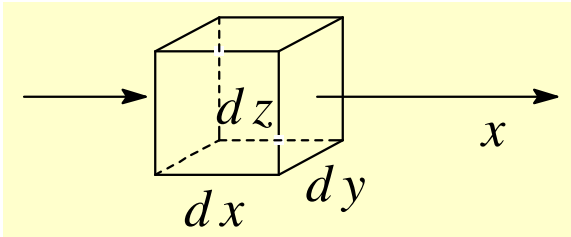
Con $\rho/\rho(0) = 10^{-2}$ e

$$\theta = 15000 \text{ m}^3 / 1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} = 15000 \text{ s} :$$

$$\ln 10^{-2} = -t/\theta = -t/15000 \text{ s}$$

$$t = - (15000 \text{ s} / 3600 \text{ s/h}) \cdot \ln 10^{-2} = 19.2 \text{ h}$$

BILANCIO DI MASSA DIFFERENZIALE PER IL COMPONENTE k



Si considerano i flussi di materia attraverso la faccia perpendicolare all'asse x (per gli altri 2 assi valgono le stesse considerazioni).

Per il componente k :

$$\omega_{k,x}^{\text{En}} = \rho_k v_{k,x} A = \rho_k v_{k,x} dy dz \quad (\text{poiché } A = dy dz).$$

La corrispondente portata posta a $x + dx$ sarà :

$$\omega_{k,(x+dx)}^{\text{Us}} = \omega_{k,x}^{\text{En}} + (\partial \omega_{k,x} / \partial x) dx$$

\Rightarrow la **portata netta** ω_k lungo x risulta :

$$\begin{aligned} \omega_{k,x} &= \partial m_{k,x} / \partial t = \omega_k^{\text{En}} - \omega_k^{\text{Us}} = - (\partial \omega_{k,x} / \partial x) dx = \\ &= - [\partial (\rho_k v_{k,x}) / \partial x] dx dy dz \end{aligned}$$

Ricordando che $V = dx dy dz$:

$$\rightarrow \partial m_{k,x} / \partial t = - [\partial (\rho_k v_{k,x}) / \partial x] \cdot V$$

$$\text{e che } \rho = m / V \Rightarrow \partial \rho_k / \partial t = - \partial (\rho_k v_{k,x}) / \partial x$$

Nota: 1) partendo da questa si può ricavare la 2^a legge di Fick per la diffusione; 2) nell'equazione di partenza del modello di Pasquill, tiene conto della convezione nella direzione del vento; con $v = \text{cost.}$, si riduce a :

$$\partial \rho_k / \partial t = - v_{k,x} \cdot \partial \rho_k / \partial x$$

In presenza di termini reazionali (fino ad ora trascurati), diventa :

$$\partial \rho_k / \partial t = - \partial (\rho_k v_{k,x}) / \partial x + M_k \sum_j v_{k,j} r_j$$

Questa equazione può essere riscritta sviluppando la derivata del prodotto ($\rho_k v_{k,x}$) e riordinando i termini :

$$\partial \rho_k / \partial t = - \partial (\rho_k v_{k,x}) / \partial x + M_k \sum_j v_{k,j} r_j$$

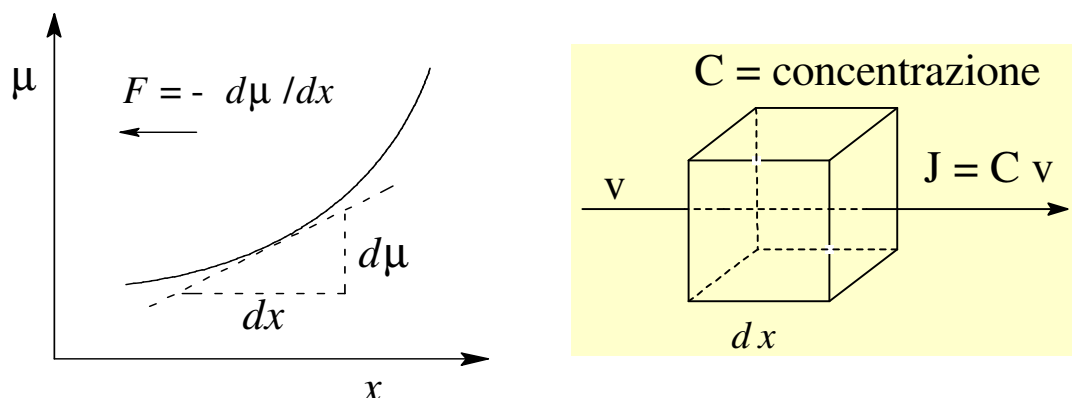
$$\partial \rho_k / \partial t + v_{k,x} (\partial \rho_k / \partial x) = - \rho_k (\partial v_{k,x} / \partial x) + M_k \sum_j v_{k,j} r_j$$

ovvero,

$$d \rho_k / d t = - \rho_k (\partial v_{k,x} / \partial x) + M_k \sum_j v_{k,j} r_j$$

dove la somma dei due termini al primo membro rappresenta la derivata totale (detta anche derivata sostanziale) $d \rho_k / d t$, ovvero, la variazione di ρ_k rispetto al tempo per un punto che si muove con velocità v lungo x (punto di vista **Lagrangiano**), mentre il termine $\partial \rho_k / \partial t$ (derivata parziale) misura la variazione di ρ_k nel tempo in un punto di coordinata x fissa (punto di vista **Euleriano**).

DIFFUSIONE MOLECOLARE



Nel caso della **diffusione molecolare** la forza F deriva da un gradiente di concentrazione e l'energia potenziale U associata è il potenziale chimico (μ). È da notare che se μ aumenta in una direzione, la forza è applicata in direzione opposta.

$$\mu = \mu^0 + RT \ln C \rightarrow F = - d\mu / dx = - RT d \ln C / dx$$

$$F - f v = 0 \rightarrow v = F / f \quad (f \equiv \text{massa} / t)$$

Per una molecola $R / N_A = k_B$

$$v = F / (N_A f) = - k_B T / f \cdot (d \ln C / dx)$$

$$\Rightarrow v = - \frac{k_B T}{f C} \times \left(\frac{d C}{d x} \right)$$

Un **FLUSSO** (J) è definito come *portata* (in numero di particelle o in massa o in moli) *per unità di superficie*

$$\Rightarrow \text{in termini di massa } J = \omega / A \equiv \text{massa cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Abbiamo visto in precedenza che $\omega = \rho v A \Rightarrow \mathbf{J} = \rho \mathbf{v}$

o, in termini di moli, al posto di ρ si ha C : $\mathbf{J} = C \mathbf{v}$

Quando tutte le particelle hanno la stessa velocità v^* si ha **FLUSSO CONVETTIVO** (spostamento del baricentro dell'intero sistema). $J_k = \rho_k v_k$ può essere scomposto in

$$J_k = \rho_k (v_k - v^*) + \rho_k v^*$$

dove $J_k = \rho_k v^*$ è il contributo del componente k al flusso convettivo, mentre la parte non convettiva è definita

FLUSSO DIFFUSIVO : $J_k = \rho_k (v_k - v^*)$

oppure (moli anziché massa): $J_k = C_k (v_k - v^*)$

che per $v^* = 0$ (velocità nulla del baricentro) diventa

$J_k = C_k v_k$

Introducendo la relazione $v = -k_B T / (f C) \cdot (dC/dx)$

$$J = C v = -k_B T / f \cdot (dC/dx) \quad (J \equiv \text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1})$$

$$\Rightarrow \quad J = -D \left(\frac{dC}{dx} \right)_t \quad \text{1ª Legge di Fick}$$

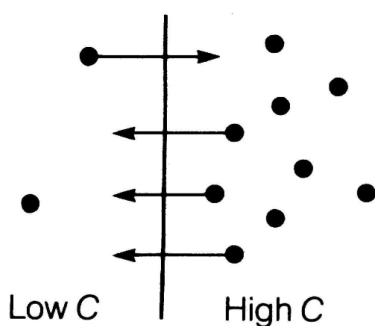
con **$D = k_B T / f$** = **COEFFICIENTE DI DIFFUSIONE** o **diffusività** ; il segno “-” indica che il flusso è positivo se il gradiente di concentrazione è negativo.

Ogni molecola segue un cammino random con una certa velocità assoluta, ma globalmente si muove in una direzione preferenziale (x) con velocità v .

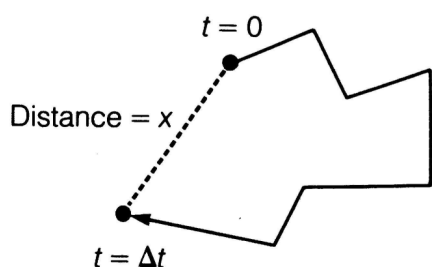
Lo spazio medio x in funzione del tempo è dato da :

$$\langle x^2 \rangle = 2 D \cdot t \quad \text{Equazione di Einstein}$$

(da E.& C., Cap. 15)



A high concentration to the right of an imaginary partition produces greater probability for motion to the left than to the right. Each molecule has an equal probability of crossing the partition, but because there are more molecules on the right, the number that move from right to left is greater than the number crossing in the other direction.



Brownian motion of a molecule can be described by a random walk, in which x is the net distance moved in time Δt . From the analysis of the random walk in Section 14-12 we expect that the mean square displacement $\overline{x^2}$ (analogous to the mean square end-to-end distance in a polymer chain) should be proportional to Δt . The exact equation, $\overline{x^2} = 2D\Delta t$, was originally derived by Einstein.

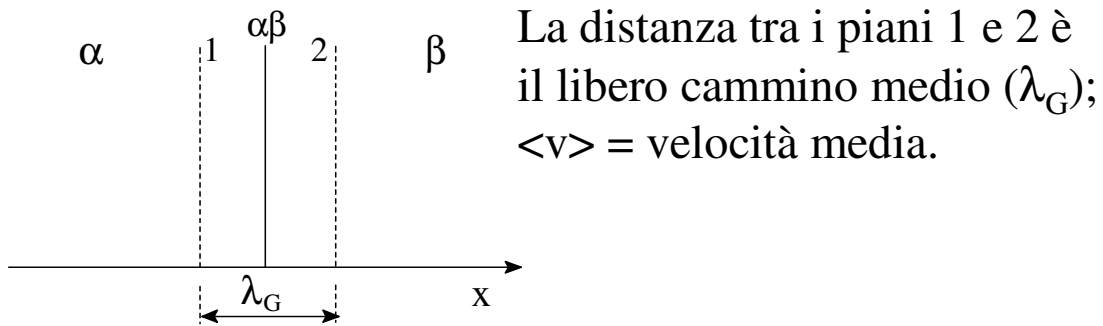
NOTA. Le dimensioni di D sono $L^2 t^{-1}$, come la viscosità cinematica.

Per macromolecole in soluzione, il valore del coefficiente di diffusione D è $10^{-8} - 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; si può calcolare che in queste condizioni per coprire la distanza di una cella (10^{-4} cm) una molecola impiega circa 5 msec. [$t = 10^{-8} \text{ cm}^2 / (2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ s}$], ma 160 anni per percorrere 1 metro.

Per molecole in fase gas, tuttavia, il valore di D è maggiore di diversi ordini di grandezza ($10^{-1} - 10 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ in condizioni di **DIFFUSIONE TURBOLENTA**).

Si ha diffusione turbolenta in presenza di forze tangenziali che hanno l'effetto di un “*agitatore*”, aumentando così la velocità di diffusione.

Il valore della diffusività D_k dipende dalla natura dei componenti e dalle proprietà fisico-chimiche del sistema.



$$J_{k,1} = C_k \langle v \rangle, \quad J_{k,2} = [C_k + (\partial C_k / \partial x) \lambda_G] \langle v \rangle$$

Il flusso netto è quindi : $J_k = -\lambda_G \langle v \rangle (\partial C_k / \partial x)$

Dalla teoria cinetica dei gas :

$$\lambda_G \propto 1/(d_M^2 C)$$

con d_M = diametro molec. e C = conc. totale (non C_k),

$$\text{e } \langle v \rangle \propto (T/M_k)^{0.5}$$

$$\Rightarrow \text{in fase gas : } D_k \propto (T/M_k)^{0.5} / (d_M^2 C)$$

$$\text{Poiché } pV = nRT \Rightarrow C = p/RT$$

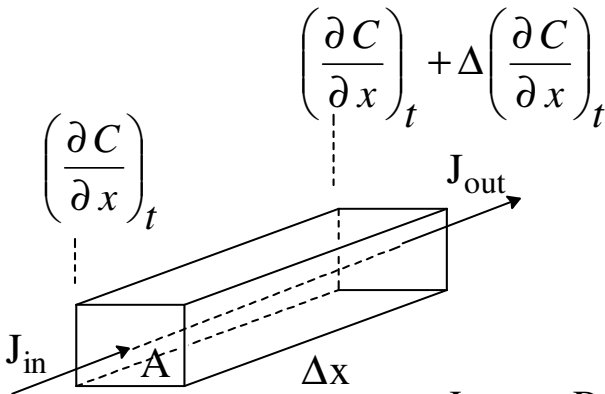
(dove p = pressione totale determina la densità del mezzo gassoso)

$$\Rightarrow D_k \propto T^{1.5} / (p M_k^{0.5} d_M^2)$$

2^a LEGGE DI FICK (da E.& C., Cap. 15)

La 1^a legge di Fick vale a ciascun tempo fisso, ma con il passare del tempo il gradiente di concentrazione diminuisce. Quindi, per descrivere l'evoluzione del processo occorre un'altra equazione.

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{\omega_{in} - \omega_{out}}{\Delta V} = \frac{A(J_{in} - J_{out})}{\Delta V} = \frac{J_{in} - J_{out}}{\Delta x}$$



$$J_{in} = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t$$

$$J_{out} = -D \left[\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t + \Delta \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t \right]$$

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{-D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t + D \left[\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t + \Delta \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t \right]}{\Delta x} = \frac{D \Delta \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t}{\Delta x}$$

Convertendo i limiti Δ a derivata si ottiene:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_x = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_t$$

2^a Legge di Fick

La variazione di concentrazione per unità di tempo è proporzionale alla differenza tra flusso in entrata e in uscita, una relazione che porta alla 2^a legge di Fick.

2^a legge di Fick → **DIFFUSIONE MOLECOLARE**

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_x = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_t$$

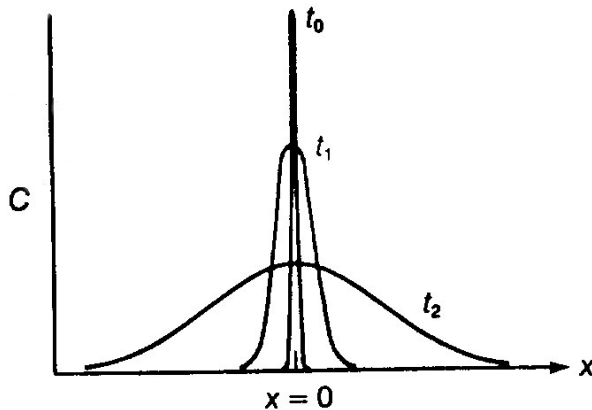
La soluzione dipende dalle condizioni al contorno:

se inizialmente ($t=0$) tutta la massa è concentrata su un piano (a $x=0$) e x può andare da $-\infty$ a $+\infty$, la soluzione (concentrazione in funzione di x e t) è:

$$\Rightarrow C_{(x,t)} = \frac{C_0}{2\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right)$$

da cui si ottiene anche la distanza quadratica media (relazione di Einstein) :

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 C_{(x)} dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} C_{(x)} dx} = 2 D t$$



(da E.& C., Cap. 15)

La C massima è sempre a $x = 0$, ma diminuisce nel tempo.

Notare anche che D e t hanno lo stesso effetto.

Per ciascun $x \neq 0$, all'aumentare del tempo il fattore preesponenziale diminuisce, mentre quello esponenziale aumenta. Come risultato, la C prima aumenta, raggiunge un massimo, poi diminuisce. [\[Verificare con simulazione in GWBASIC\]](#)

DIFFUSIONE MOLECOLARE E TURBOLENTA

La presenza di vortici, dovuta a forze tangenziali locali e gradienti di temperatura, causa oscillazioni (frequenza dell'ordine di 10^4 s^{-1}) nelle proprietà del sistema.

Una grandezza W è esprimibile come $W = W^m + W'$, dove **W^m = grandezza media**. Il termine oscillante W' ha un valore istantaneo $\neq 0$, ma un valore medio

$$W'^m = \int_0^t W' dt / \int_0^t dt = 0.$$

$$\partial \rho_k / \partial t = - \partial (\rho_k v_{k,x}) / \partial x \quad \text{Eq. (1)}$$

È la relazione ottenuta in precedenza (Diapo 26), riferita ad un componente k e ad un solo asse (x). Il valore medio del prodotto (ρv) è :

$$\begin{aligned} (\rho v)^m &= (\rho^m + \rho') (v^m + v') = \rho^m v^m + \rho^m v' + \rho' v^m + \rho' v' \\ \Rightarrow (\rho v)^m &= \rho^m v^m + (\rho' v')^m \quad \text{Eq. (2)} \end{aligned}$$

NOTA - 1) ρ' e v' hanno un valore medio = 0, ma il valore medio del prodotto $\rho' v'$ è $\neq 0$).

2) un prodotto ρv rappresenta un flusso.

Il termine $\rho^m v^m$ può essere scritto come (B è riferito al baricentro): $\rho^m v^m = \rho^m (v^m - v_B^m) + \rho^m v_B^m = J^m + \rho^m v_B^m$ dove **J^m** rappresenta il **flusso diffusivo molecolare**, il termine **$\rho^m v_B^m$** è il **flusso convettivo** (del baricentro)

$$\Rightarrow \text{la Eq. (2) diventa : } (\rho v)^m = J^m + \rho^m v_B^m + (\rho' v')^m$$

dove la media del prodotto delle oscillazioni rappresenta la **diffusione turbolenta**: $(\rho' v')^m = J'^m = -D' (\partial \rho^m / \partial x)$

$$\Rightarrow (\rho v)^m = - (D + D') (\partial \rho^m / \partial x) + \rho^m v_B^m$$

Sostituendo $(\rho v)^m$ con $-(D + D') (\partial \rho^m / \partial x) + \rho^m v_B^m$ nell'Eq. 1 e derivando rispetto ad x , si ottiene infine :

$$\partial \rho^m / \partial t = (D + D') (\partial^2 \rho^m / \partial x^2) - \partial (\rho^m v_B^m) / \partial x$$

che con $D' \gg D$ e velocità del baricentro (v_B^m) costante è:

$$\partial \rho^m / \partial t = D' (\partial^2 \rho^m / \partial x^2) - v_B^m (\partial \rho^m / \partial x)$$

(da completare con le derivate relative agli assi y e z , e con eventuali termini reazionali).

NOTA

- D' (diffusività turbolenta) $> D$ (diffusività molecolare).

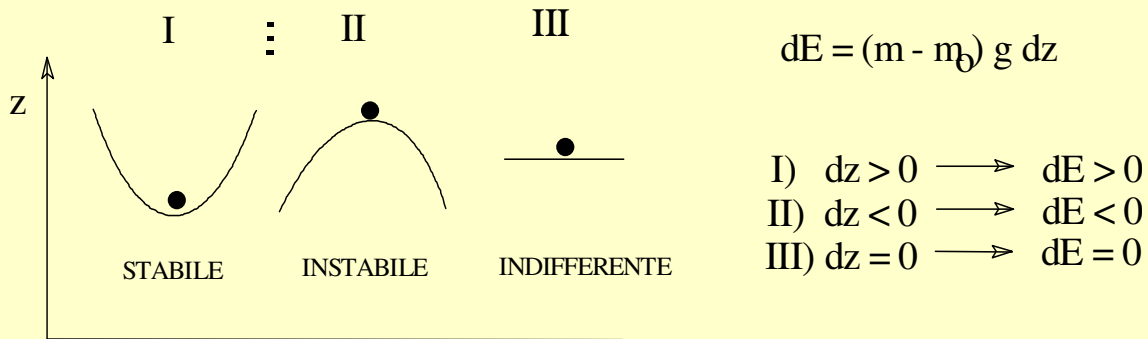
La somma si indica di solito con un solo termine (D).

- È l'equazione da risolvere nel **MODELLO DI PASQUILL**, dove il vento (con velocità costante) sposta il baricentro (convezione) lungo la direzione x e si instaurano condizioni di stato stazionario:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \right) - v \frac{\partial \rho}{\partial x} = 0$$

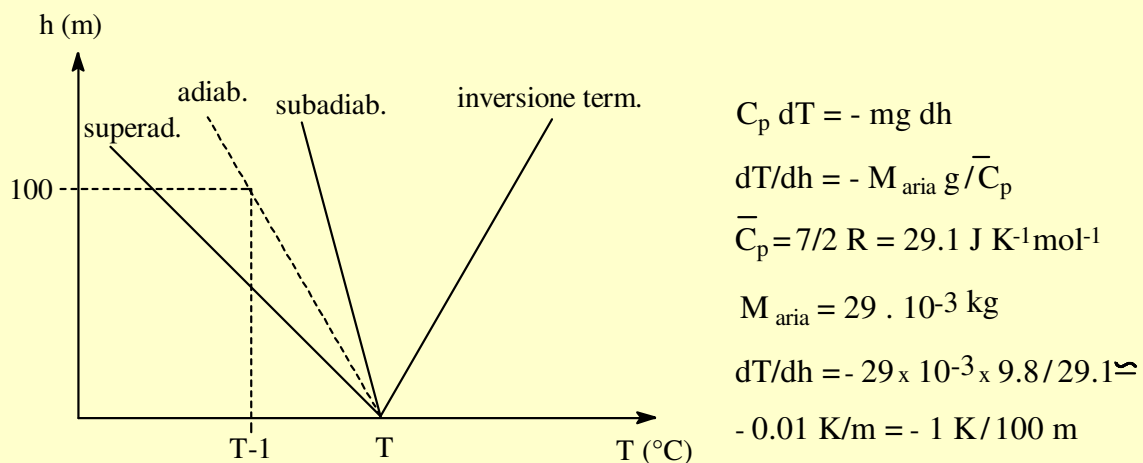
- Utilizzata anche in molti altri modelli (detti **gaussiani**) di dispersione per la previsione di impatto ambientale e in modelli numerici di simulazione (ad es., MOCDENS3D) per prevedere l'intrusione di un cuneo salino attraverso un mezzo poroso [vedi, ad es. : Oude Essink G.H.P., "Salt water intrusion in a three-dimensional round water system in the Netherlands: a numerical study", *Transport in Porous Media*, 43 (2001) 137-158] .

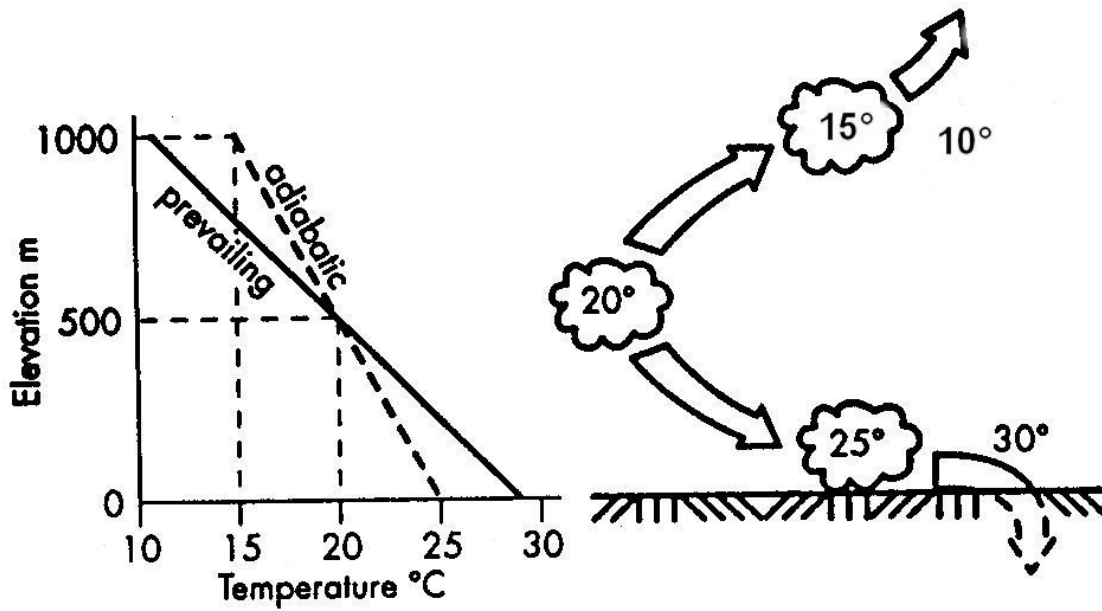
STABILITA' DELL'ARIA



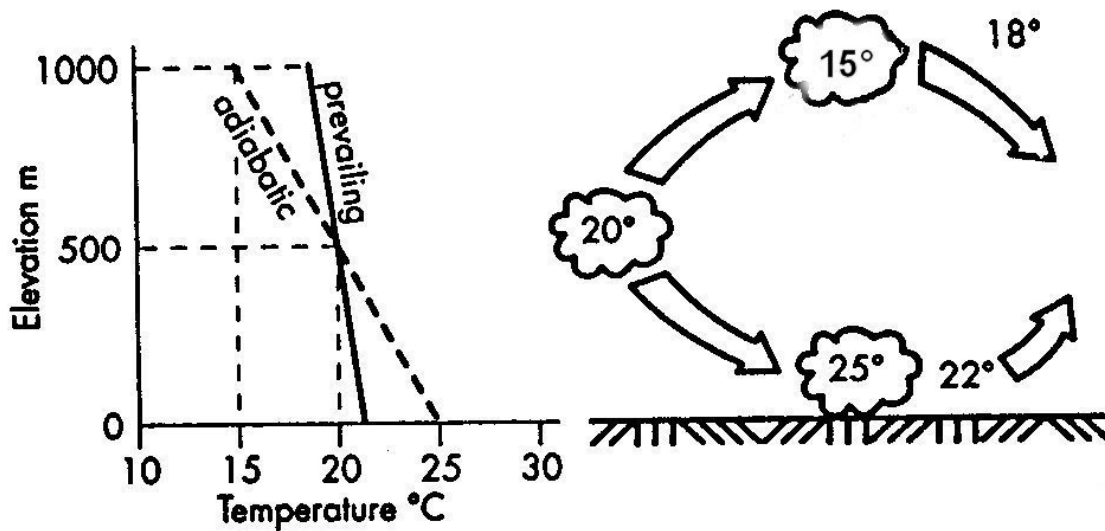
VELOCITÀ DI RAFFREDDAMENTO ADIABATICO DELL'ARIA SECCA (*dry adiabatic lapse rate*)

Il raffreddamento compensa l'aumento di energia potenziale gravitazionale.





A. Super-adiabatic conditions (unstable)



B. Sub-adiabatic conditions (stable)

Figure 19-9. Stability and vertical air movement.

da Vesilind et al., Cap. 19

Forma del pennacchio in funzione delle condizioni di stabilità dell'aria

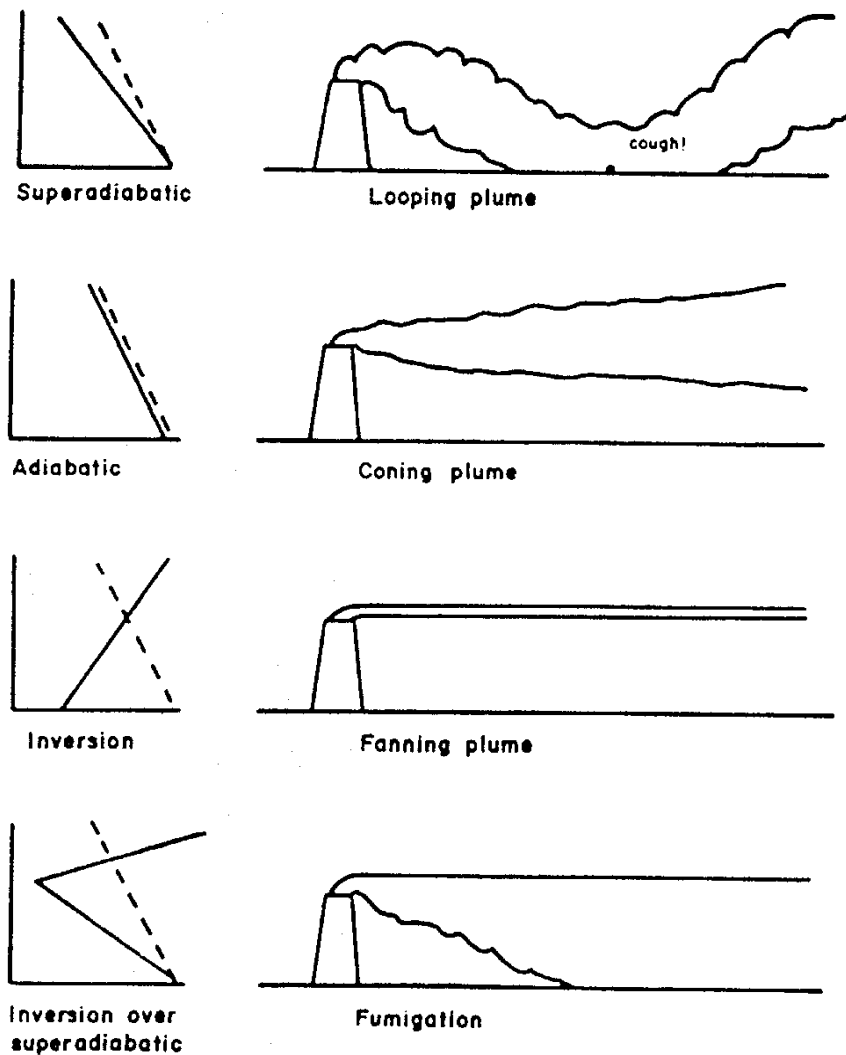
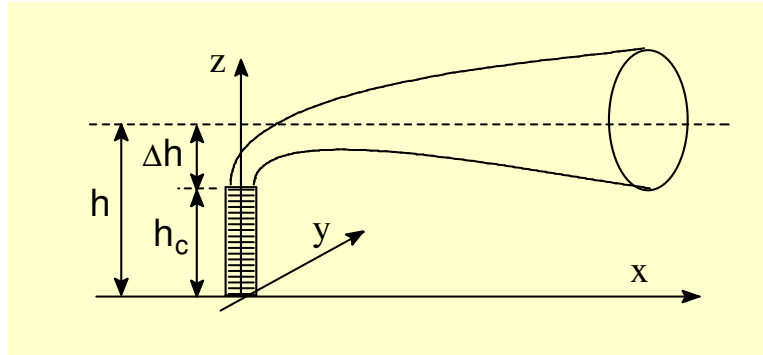


Figure 19-12. Plume shapes and atmospheric stability.

da Vesilind et al., Cap. 19

DIFFUSIONE TURBOLENTA : PENNACCHIO DI CIMINIERA

La massa gassosa emessa con continuità da una ciminiera assume un aspetto conico per effetto della **diffusione turbolenta** nelle tre direzioni e per effetto **convettivo** dovuto al vento con velocità costante v lungo x .



Nella assunzione di condizioni stazionarie l'equazione da risolvere è:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \right) - v \frac{\partial \rho}{\partial x} = 0$$

Una soluzione approssimata (**modello di Pasquill**) è data da:

$$\rho_{(x,y,z)} = \frac{\omega}{2 \pi \sigma_y \sigma_z v} e^{-\frac{y^2}{2 \sigma_y^2}} \left[e^{-\frac{(z-h)^2}{2 \sigma_z^2}} + e^{-\frac{(z+h)^2}{2 \sigma_z^2}} \right]$$

con: ρ = conc. inquinante (g/m^3) [Nota: $\rho = C \cdot M$]

ω = vel. emissione inquinante (g/s) ;

v = vel. vento lungo x (m/s) ;

σ_y, σ_z = deviazione standard del pennacchio (m)

Di particolare interesse è la **concentrazione al suolo** ($z = 0$) per $y = 0$

$$\rho_{(x,0,0)} = \frac{\omega}{\pi \sigma_y \sigma_z v} e^{-\frac{h^2}{2\sigma_z^2}}$$

Ricordando che $\sigma_y, \sigma_z = f(x)$, ponendo $\sigma_y = k \sigma_z$ e $d\rho/d\sigma_z = 0$, la massima concentrazione al suolo si ha per

$$\sigma_z = \frac{h}{\sqrt{2}} \rightarrow \rho_{MAX} = \frac{2\omega}{\pi v h^2 e}$$

- La distanza x dalla ciminiera alla quale $\sigma_z = h/\sqrt{2}$ dipende dalla classe di stabilità: x è tanto minore quanto più le condizioni sono super-adiabatiche. Il modello di Pasquill individua sette classi (A-G) di stabilità. A-C sono super-adiabatiche, D è neutra, E ed F sub-adiabatiche e G indica inversione termica.

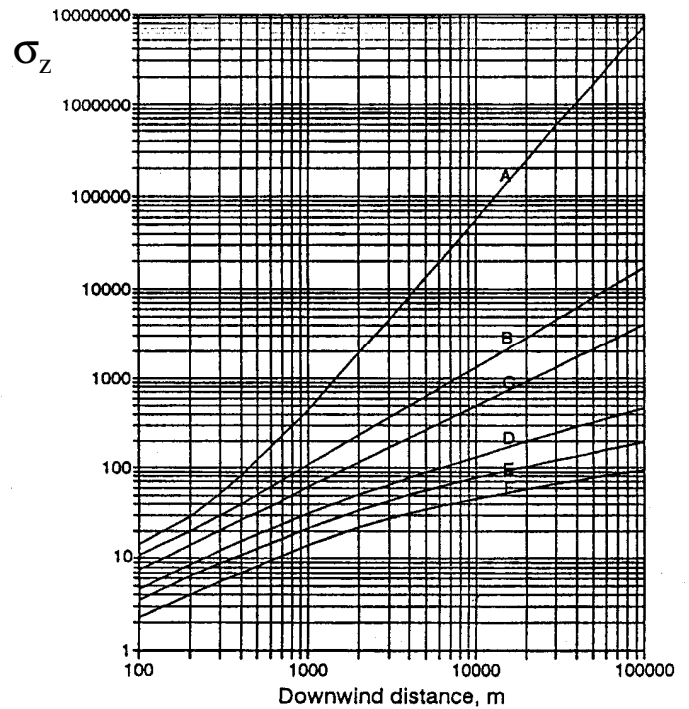
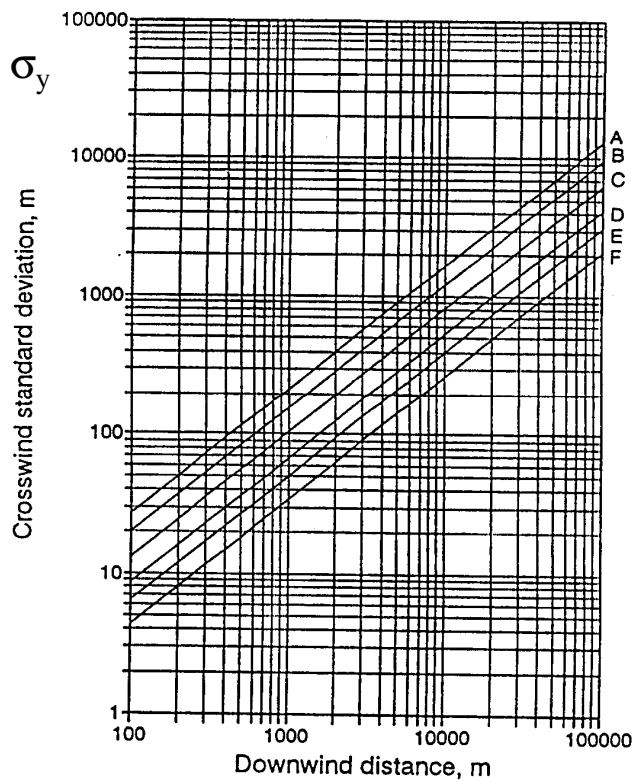
- $\rho_{MAX} = \frac{2\omega}{\pi v h^2 e}$ contiene l'approssimazione $\sigma_y = \sigma_z$

e non rivela una dipendenza dalla classe di stabilità, ma:

- 1) $\sigma_y < \sigma_z$ per la classe A e $\sigma_y > \sigma_z$ per le classi C-G;
- 2) il Δh , da aggiungere all'altezza fisica della ciminiera, aumenta con la super-adiabaticità.

Da notare, inoltre, che il valore di ρ_{MAX} non è il solo fattore importante ai fini della dispersione.

- Si può calcolare la concentrazione all'uscita della ciminiera da $\omega = \rho_{us} \Psi = \rho_{us} v_{us} A = \rho_{us} v_{us} \pi (d/2)^2$ se si conoscono la portata di emissione (ω), la velocità media di uscita (v_{us}) e il diametro (d).



R. Vismara, “Ecologia applicata”, Hoepli Ed.: dispersione valutata da: $\sigma_y = a x^b$; $\sigma_z = c x^d + f$, con valori di a, b, c, d, f diversi per ciascuna classe di stabilità e per $x < o >$ di 1 km.

STABILITÀ ATMOSFERICA IN VARIE CONDIZIONI

GIORNO : INSOLAZIONE

NOTTE : NUVOLOSO

vel. vento (m/s)	forte	media	debole
< 2	A	A-B	B
2-3	A-B	B	C
3-5	B	B-C	C
5-6	C	C-D	D
>6	C	D	D

> 50 %	< 50%
E	F
E	F
D	E
D	D
D	D

Il modello di Pasquill assume che il vento sia uniforme, unidirezionale e con velocità costante. È naturalmente un'approssimazione. Questi parametri possono variare nel tempo e con l'altitudine.

Sicuramente, la **velocità del vento** (di solito misurata a 10 m dal suolo) aumenta con l'altitudine e può essere valutata con la relazione:

$$v = v_o \left(\frac{h}{h_o} \right)^n$$

dove v_o è la velocità misurata all'altezza h_o e l'esponente n può essere valutato in funzione della classe di stabilità:

Classe di stabilità	n
Super-adiabatica (A, B, C)	0.20
Adiabatica (D)	0.25
Sub-adiabatica (E)	0.33
Fortemente sub-adiabatica o inversione termica (F, G)	0.50

ALTEZZA EFFETTIVA DEL PENNACCHIO

(Vesilind, Cap. 19)

L'asse del pennacchio si eleva rispetto all'altezza della ciminiera. L'incremento di altezza dipende, tra altri fattori, dalla velocità di uscita e dalla portata in calore (che determina un diverso effetto di galleggiamento) e può essere valutato approssimativamente con la relazione:

$$\Delta h = a \cdot V_{us} \cdot d / v + b \cdot Q^{0.5} / v$$

$Q \equiv kJ s^{-1}$ (portata di calore emesso)

$\Delta h \equiv m$ (incremento altezza)

$d \equiv m$ (diametro ciminiera)

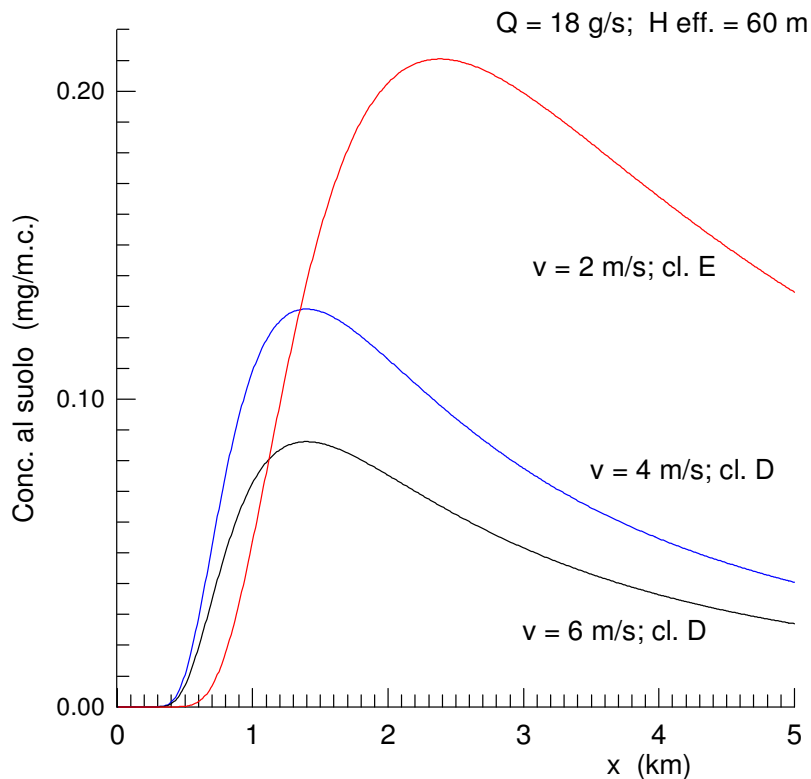
$V_{us} \equiv m s^{-1}$ (velocità di uscita del gas)

$v \equiv m s^{-1}$ (velocità del vento)

Classe di stabilità	<i>a</i>	<i>b</i>
superadiabatica	3.47	5.15
neutra	0.35	2.64
subadiabatica	- 1.04	2.24

È un'equazione approssimata che distingue tra tre sole classi di stabilità e non tiene in conto le diverse specifiche tipologie morfologiche, ad esempio, aperta campagna o ambiente cittadino.

EFFETTO DELLA VELOCITÀ DEL VENTO

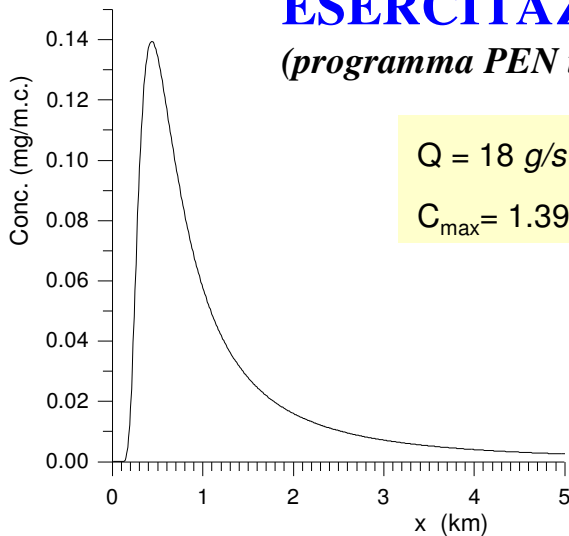


La velocità del vento si trova al denominatore del fattore preesponentiale, quindi la concentrazione al suolo diminuisce all'aumentare della velocità, a parità di altre condizioni.

Nel caso di emissione notturna, la maggiore velocità del vento ha un doppio effetto favorevole perché, oltre ad aumentare la dispersione, porta la classe di stabilità da subadiabatica ad adiabatica (vedere Diapo 41). Anche in condizioni diurne e soleggiate, anche se tende a ridurre la superadiabacità, l'effetto globale della velocità del vento è favorevole. Occorre però notare che l'effetto favorevole è attenuato dalla riduzione di altezza effettiva del pennacchio (Diapo precedente).

ESERCITAZIONI AL COMPUTER

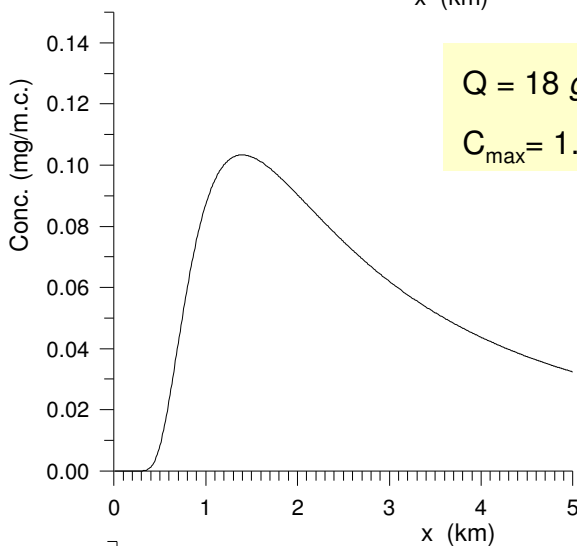
(programma *PEN* in ambiente *GWBasic*)



$Q = 18 \text{ g/s}$; $u = 5 \text{ m/s}$; $H = 60 \text{ m}$; cl. Stab. = **B**

$C_{\max} = 1.39 \cdot 10^{-4} \text{ g/m}^3$; $x_{\max} = 0.43 \text{ km}$

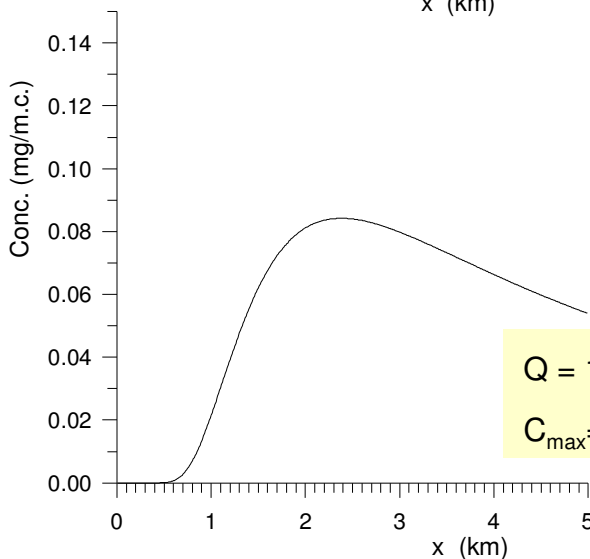
Modello di Pasquill
Variazione della
concentrazione al suolo
con la **Classe di Stabilità**



$Q = 18 \text{ g/s}$; $u = 5 \text{ m/s}$; $H = 60 \text{ m}$; cl. Stab. = **D**

$C_{\max} = 1.03 \cdot 10^{-4} \text{ g/m}^3$; $x_{\max} = 1.4 \text{ km}$

Nota: si è isolato l'effetto della classe di stabilità. In migliore approssimazione, però, bisogna tenere conto anche della variazione di altezza effettiva dovuta alla classe di stabilità stessa. Ciò attenua o inverte le differenze di C_{\max} .

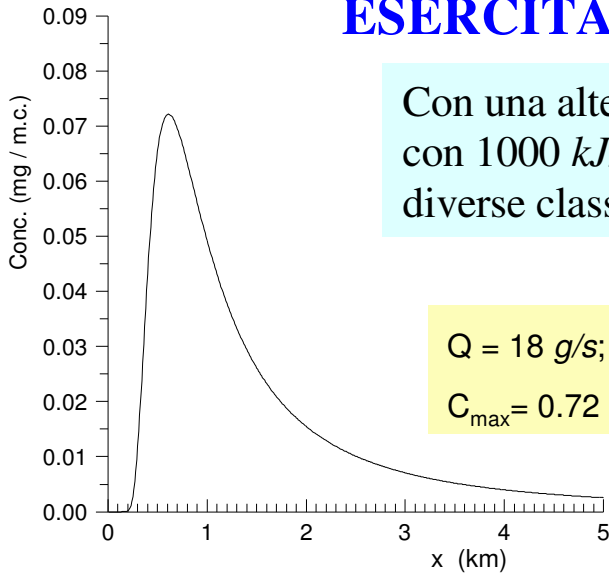


$Q = 18 \text{ g/s}$; $u = 5 \text{ m/s}$; $H = 60 \text{ m}$; cl. Stab. = **E**

$C_{\max} = 0.84 \cdot 10^{-4} \text{ g/m}^3$; $x_{\max} = 2.4 \text{ km}$

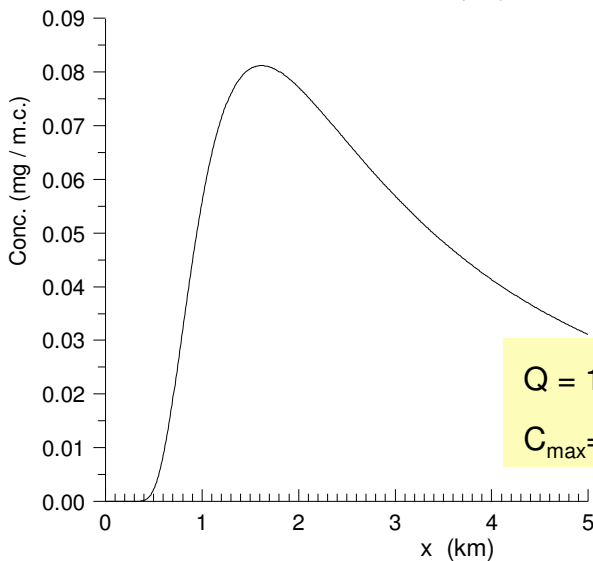
ESERCITAZIONI AL COMPUTER

Con una altezza fisica = 50 m e Δh calcolato con 1000 kJ/s, $V^{us}=5$ m/s, $d = 1$ m, per le diverse classi di stabilità:



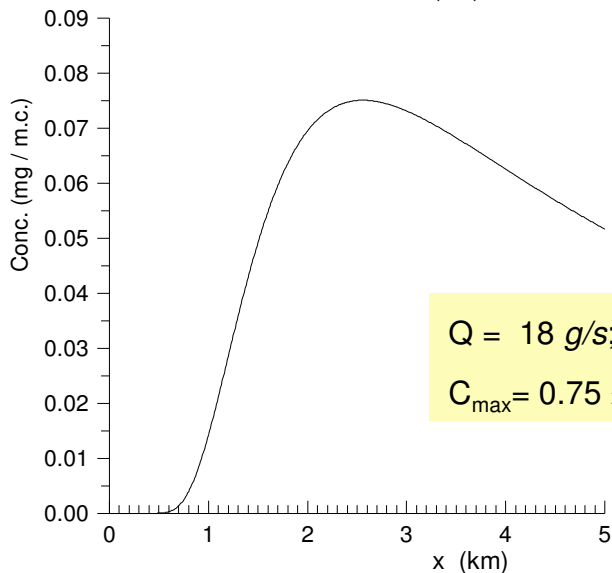
$Q = 18$ g/s; $u = 5$ m/s; **H = 86 m**; cl. Stab. = **B**

$C_{\max} = 0.72 \times 10^{-4}$ g/m³; $x_{\max} = 0.61$ km



$Q = 18$ g/s; $u = 5$ m/s; **H = 67 m**; cl. Stab. = **D**

$C_{\max} = 0.81 \times 10^{-4}$ g/m³; $x_{\max} = 1.61$ km

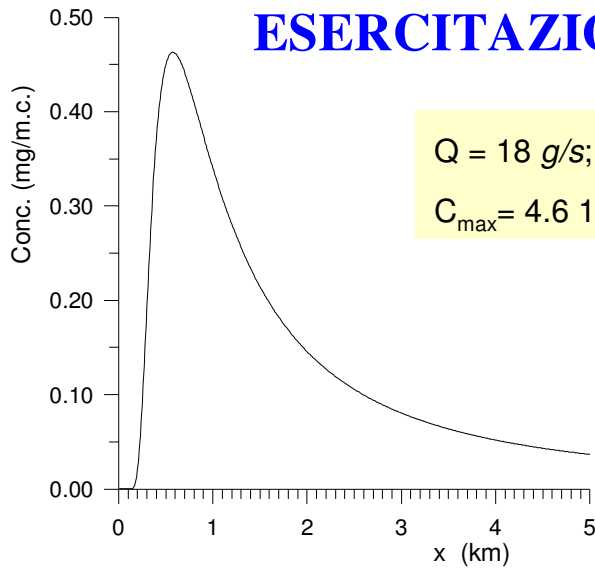


$Q = 18$ g/s; $u = 5$ m/s; **H = 63.1 m**; cl. Stab. = **E**

$C_{\max} = 0.75 \times 10^{-4}$ g/m³; $x_{\max} = 2.56$ km

A parità di altezza fisica,
**l'altezza effettiva
diminuisce con la stabilità**

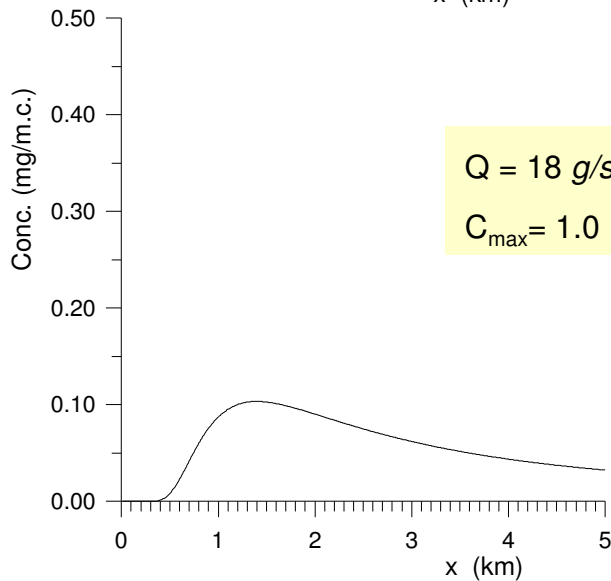
ESERCITAZIONI AL COMPUTER



$Q = 18 \text{ g/s}$; $u = 5 \text{ m/s}$; $H = 30 \text{ m}$; cl. Stab. = D

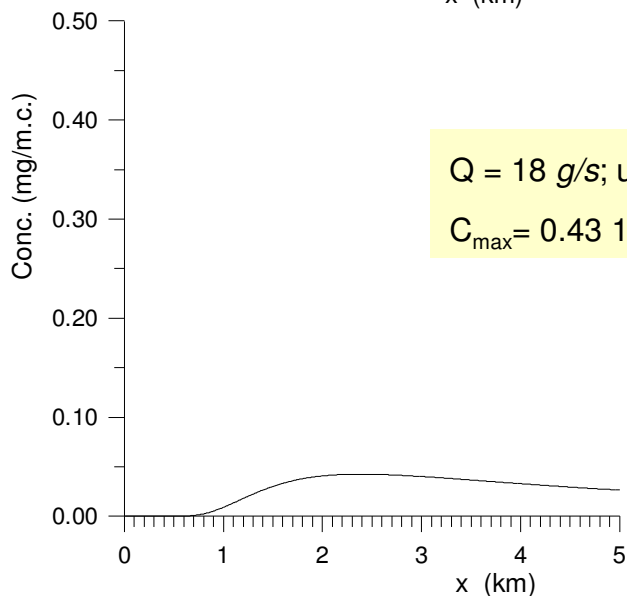
$C_{\max} = 4.6 \cdot 10^{-4} \text{ g/m}^3$; $x_{\max} = 0.6 \text{ km}$

Modello di Pasquill
Variazione della
concentrazione al
suolo con l'**altezza**
della ciminiera.



$Q = 18 \text{ g/s}$; $u = 5 \text{ m/s}$; $H = 60 \text{ m}$; cl. Stab. = D

$C_{\max} = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ g/m}^3$; $x_{\max} = 1.4 \text{ km}$



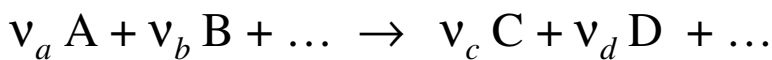
$Q = 18 \text{ g/s}$; $u = 5 \text{ m/s}$; $H = 90 \text{ m}$; cl. Stab. = D

$C_{\max} = 0.43 \cdot 10^{-4} \text{ g/m}^3$; $x_{\max} = 2.4 \text{ km}$

Termine reazionale - VELOCITÀ DI REAZIONE

Per valutare il termine reazionale $v_k r = v_k dC_k/dt$ (dove il coeff. stechiometrico v_k ha segno positivo se il componente k è un prodotto, negativo se è un reagente) ed i suoi effetti nel tempo, occorre conoscere la forma matematica della variazione della concentrazione nel tempo, ovvero, *l'equazione cinetica*.

Per una generica reazione netta



la velocità (v) può essere espressa come:

$$v = -dC_A/dt \text{ o } -dC_B/dt \text{ o } dC_C/dt \text{ o } dC_D/dt \dots$$

- La derivata è preceduta da segno “-” per i reagenti (la loro variazione nel tempo è negativa), in modo che v sia sempre positiva;
- v è espressa in funzione della concentrazione (proprietà intensiva) e non del numero di moli (che dipende dalle dimensioni del sistema);
- la v è funzione delle concentrazioni di una o più specie coinvolte nella reazione; poiché nel tempo cambiano le concentrazioni, cambia anche la v stessa.
- a seconda che la v sia riferita ad una specie o ad un'altra, il suo valore cambia in proporzione al diverso coefficiente stechiometrico di quella specie nella reazione. Il simbolo r è riferito al coefficiente $v = 1$.

Equazioni cinetiche di **forma monomiale** (produttoria di una K e potenze di concentrazioni) come, ad esempio,

$$-dC_A/dt = K \cdot C_A^{n_a} \cdot C_B^{n_b} \cdot C_C^{n_c} \dots$$

sono frequenti e sono le meno complesse da trattare.

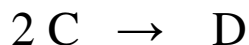
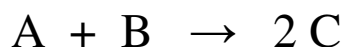
1) Gli esponenti n_a, n_b, n_c, \dots NON coincidono generalmente con i corrispondenti coeff. stechiometrici ν .

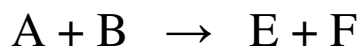
2) L'equaz. cinetica, che sia monomiale o più complessa, NON può essere dedotta a priori dalla stechiometria.

3) Generalmente, ma NON sempre, non compaiono le concentrazioni dei prodotti.

MECCANISMO DI REAZIONE

I punti 1-3 elencati sopra dipendono dal fatto che la reazione netta descritta dalla stechiometria normalmente non avviene con un unico evento reattivo (**stadio elementare**) in cui i reagenti generano direttamente i prodotti, bensì attraverso una sequenza di stadi elementari. Ad esempio, il meccanismo a tre stadi





porta a questa reazione netta, perché le specie C e D (intermedi di reazione) si formano e scompaiono. La somma degli stadi elementari è la reazione netta.

Se le velocità dei tre stadi sono comparabili, la velocità di formazione dei prodotti è una combinazione delle tre singole velocità; se uno stadio è molto più lento degli altri, la velocità netta coincide con la velocità dello stadio lento; al contrario, se è molto più veloce la sua velocità non influenza la velocità netta.

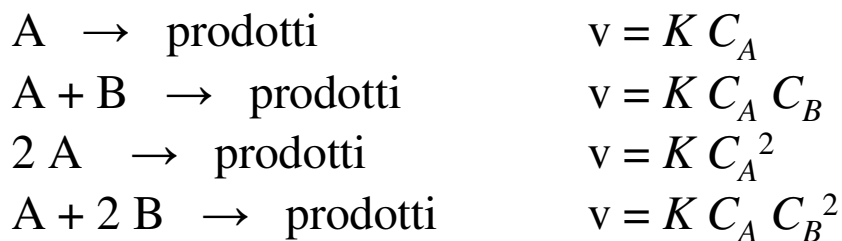
Ne consegue che dalla stechiometria di reazione non si può prevedere a priori l'equazione cinetica, ma occorre determinarla sperimentalmente.

Solo per uno stadio elementare la forma dell'equazione cinetica può essere dedotta dalla stechiometria.

Entrambe le due grandi teorie cinetiche, la teoria delle collisioni e la teoria del complesso attivato (qui non esaminate), dimostrano che

→ per uno **stadio elementare** la velocità di reazione è uguale al prodotto di una costante per le concentrazioni dei vari reagenti, ciascuna elevata ad un esponente uguale al coefficiente stechiometrico.

Ad esempio, per gli stadi elementari:

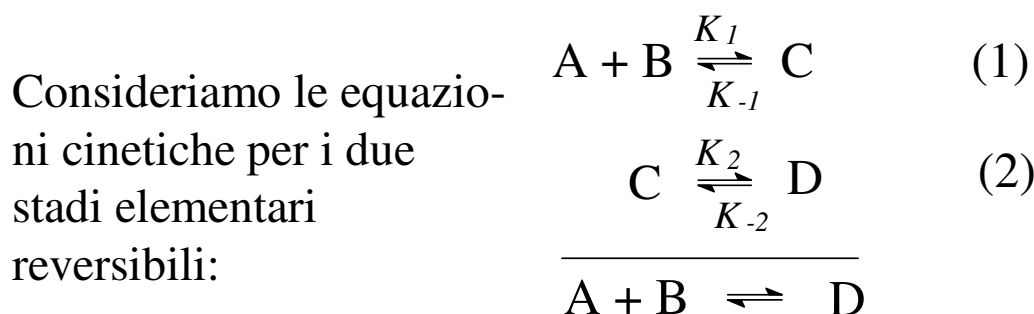


ecc. ...

NOTA: non è vero il contrario, cioè queste equazioni cinetiche non sono necessariamente associate ad uno stadio elementare.

Solo per le equazioni cinetiche monomiali viene definito l'**ordine di reazione** : $n = n_a + n_b + n_c + \dots$, dove n_a , n_b , n_c (gli esponenti delle concentrazioni) sono detti ordini parziali rispetto alle singole specie. La **molecolarità**, invece, è il numero di particelle che prendono parte ad un unico evento reattivo (stadio elementare).

RELAZIONE TRA K DI EQUILIBRIO E K CINETICHE



$$d[C]/dt = K_1 [A] [B] - K_{-1} [C] \quad (1)$$

$$d[D]/dt = K_2 [C] - K_{-2} [D] \quad (2)$$

All'equilibrio le concentrazioni non cambiano, quindi

$$K_1 [A] [B] - K_{-1} [C] = 0 \quad (1)$$

$$K_2 [C] - K_{-2} [D] = 0 \quad (2)$$

che possono essere riarrangiate come:

$$\frac{[C]}{[A] [B]} = \frac{K_1}{K_{-1}} = K_{eq1} \quad (1)$$

$$\frac{[D]}{[C]} = \frac{K_2}{K_{-2}} = K_{eq2} \quad (2)$$

⇒ La costante di equilibrio di ciascuno stadio elementare è il rapporto tra la costante cinetica diretta e inversa.

⇒ La costante di equilibrio per la reazione netta è il rapporto tra la produttoria delle costanti dirette e quelle inverse:

$$K_{eq} = \frac{[D]}{[A][B]} = K_{eq1} \cdot K_{eq2} = \frac{K_1 K_2}{K_{-1} K_{-2}} = \frac{\prod K_i}{\prod K_{-i}}$$

Esiste quindi una relazione tra le K cinetiche e la K di equilibrio. La conoscenza delle K cinetiche diretta e inversa è un'informazione (più difficile da ottenere, ma) più completa rispetto alla sola conoscenza della K di equilibrio. Dalle prime, infatti, si può ottenere la K di equilibrio, mentre non è vero il contrario. La K_{eq} non rivela se il rapporto tra le concentrazioni (costanti) di prodotti e reagenti all'equilibrio è dovuto a velocità dirette e inverse entrambe molto grandi o entrambe molto piccole.

DIMENSIONI DI K

Occorre notare che, poichè la velocità ha sempre dimensioni di *concentrazione tempo*⁻¹, la costante cinetica K possiede dimensioni che dipendono dall'ordine n .

$$v = K (\text{conc.})^n \equiv \text{conc.} \cdot t^{-1} \Rightarrow \mathbf{K \equiv (\text{conc.})^{-(n-1)} t^{-1}}$$

NOTA: il valore numerico di K quindi dipende dalla scelta di unità di concentrazione (tranne che per $n = 1$) e di tempo.

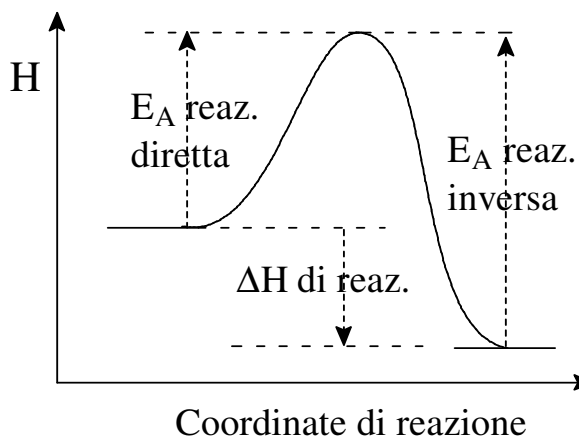
Effetto della **TEMPERATURA** : equazione di Arrhenius

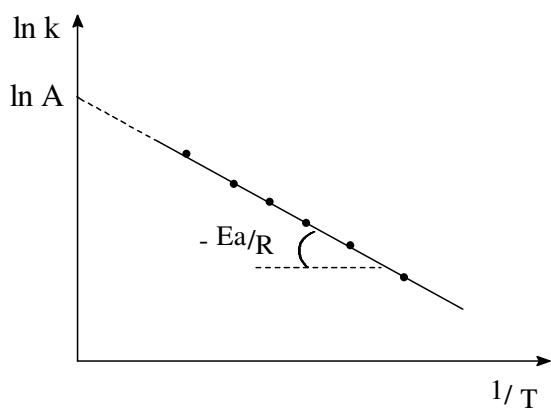
Arrhenius (1889), che conosceva l'equazione di *van't Hoff* (dipendenza della K_{eq} da T) e dati sperimentali che mostravano la forte dipendenza delle K cinetiche dalla temperatura, ipotizzò e verificò sperimentalmente la **dipendenza esponenziale** della K cinetica dalla T :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} \quad (\text{in forma differenziale})$$
$$\Rightarrow \ln K = -\frac{E_A}{RT} + \ln A \quad \Rightarrow \quad K = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

dove A (*fattore pre-esponenziale*) rappresenta la frequenza di collisione tra i reagenti ed E_A (**energia di attivazione**) la barriera di energia da superare per passare da reagenti a prodotti.

Per formare i prodotti occorre prima rompere uno o più legami dei reagenti. Anche nel caso in cui i prodotti siano più stabili, occorre prima superare una barriera di energia.



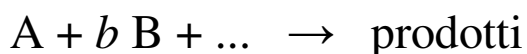


→ $\ln K = -(E_A / RT) + \ln A$:
 per determinare E_A ed A
occorre misurare valori di K a T diverse; si diagramma poi $\ln K$ contro $1/T$: la pendenza della retta è $-E_A / R$ e l'intercetta (estrapolata) è $\ln A$.

$K = A \cdot e^{-(E_A / RT)}$: si può facilmente calcolare che con una E_A media (circa 50-60 kJ/mol), a T ambiente un aumento di T di 10 °C causa un aumento della K cinetica di un fattore 2-3, mentre una riduzione a metà della E_A (ad es., per azione di enzimi) aumenta la K di un fattore 10^5 .

EQUAZIONI CINETICHE INTEGRATE

Le equazioni cinetiche in forma differenziale correlano la velocità a concentrazioni. Sperimentalmente è più conveniente misurare concentrazioni in funzione del tempo. Consideriamo una reazione generica



Il caso più semplice si presenta quando la v di reazione è funzione della concentrazione di una sola specie, cioè:

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = K C_A^n \quad (\text{eq. cinetica differenziale})$$

dove n ($= 0, 1, 2, 3$) è l'ordine rispetto alla specie A (ed anche totale). Separando le variabili:

$$-dC_A / C_A^n = K dt \quad \Rightarrow \quad -C_A^{-n} dC_A = K dt$$

Ricordando che $\int x^n dx = [1/(n+1)] \cdot x^{(n+1)}$, si integra tra la concentrazione iniziale $C_{A(0)}$ (a cui corrisponde il tempo $t = 0$) e la concentrazione C_A corrispondente ad un tempo t qualsiasi.

Si ottiene:
$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A(0)}^{n-1}} \right) = K(t-0) = Kt$$

ovvero, l'equazione cinetica integrata per gli ordini $n = 0, 2, 3$. Questa equazione generale non vale per $n = 1$ perché in questo caso il denominatore $(n-1) = 0$ non è accettabile.

Per $n = 1$:
$$-\int_{C_{A(0)}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = \int_0^t K dt \Rightarrow \ln \frac{C_A}{C_{A(0)}} = -Kt$$

che in forma esponenziale diventa: $C_A = C_{A(0)} e^{-Kt}$

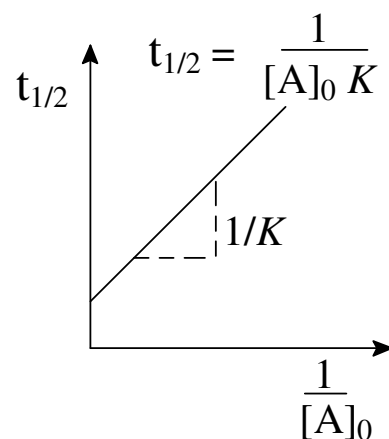
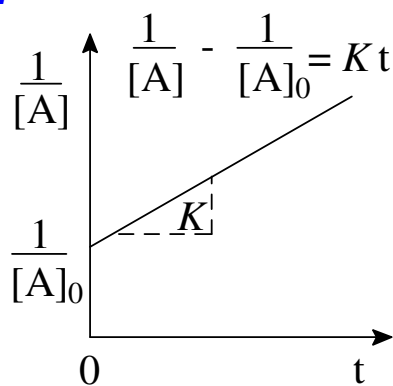
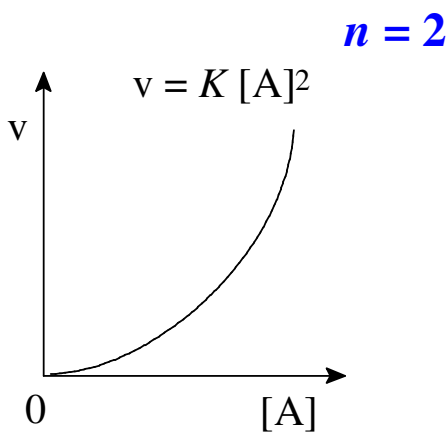
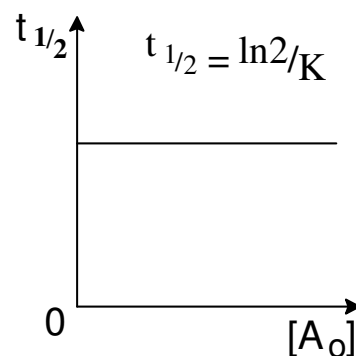
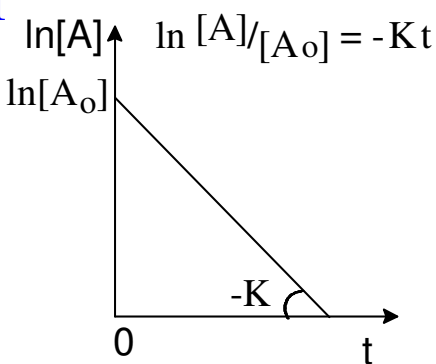
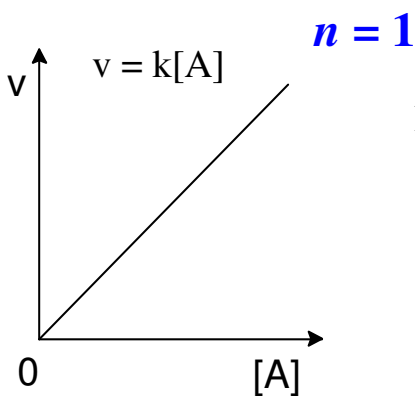
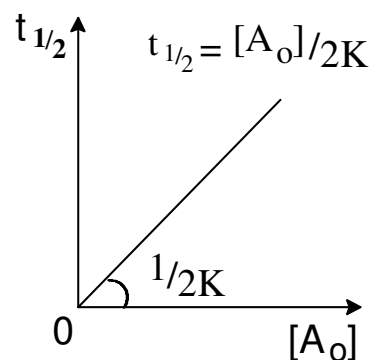
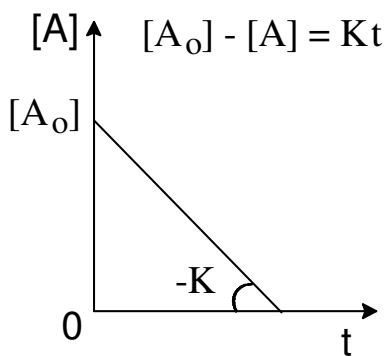
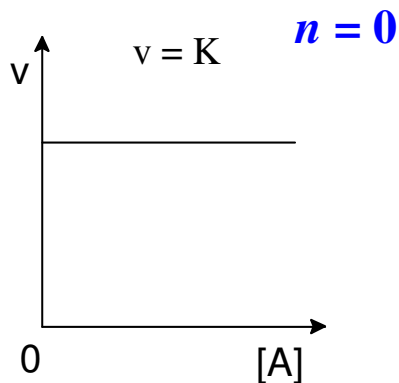
Le cinetiche di ordine 1 sono frequenti. Quasi sempre non derivano da un singolo stadio elementare monomolecolare, ma da un meccanismo di reazione. Ad esempio, la catalisi enzimatica ha un'equazione cinetica integrata più complessa, ma spesso si semplifica a quella di ordine 1. Il decadimento radioattivo di nuclei instabili (quello del ^{14}C è utilizzato per la datazione di reperti vegetali o animali) segue una cinetica di ordine 1. In questo caso, la reazione avviene in un unico stadio elementare monomolecolare (ovvero, non richiede la collisione tra 2 o più particelle, ma è una singola particella che si scinde in 2 più piccole, con una certa probabilità nel tempo).

ORDINE n RISPETTO A 1 SOLO REAGENTE

Eq. cin. differenziale

Eq. cin. integrata

Tempo di dimezzamento



TEMPO DI DIMEZZAMENTO

Dalle equazioni $\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A(0)}^{n-1}} \right) = K t$ e $\ln \frac{C_A}{C_{A(0)}} = -K t$

(**sostituendo C_A con $C_{A(0)}/2$**) è facile ricavare il tempo ($t_{1/2}$) necessario per arrivare ad una concentrazione uguale a metà di quella iniziale. Per gli ordini 0,1 e 2 si trova:

n	$t_{1/2}$
0	$C_{A(0)} / (2 K)$
1	$\ln 2 / K$
2	$1 / (C_{A(0)} K)$

$t_{1/2}$ aumenta con la concentrazione iniziale per $n = 0$, è costante per $n = 1$, diminuisce per $n = 2$. La determinazione di $t_{1/2}$ al variare di $C_{A(0)}$ consente di determinare l'ordine di reazione e quindi il valore della K cinetica.

ESERCIZIO - Il carbonio è presente sulla terra anche sotto forma di isotopo radioattivo ^{14}C (in tracce); si forma nella tropo- e stratosfera per interazione dei raggi cosmici con l'azoto. Il ^{14}C decade ad azoto (^{14}N) con un **tempo di dimezzamento medio di 5730 anni**. Il radioisotopo a lungo andare scomparirebbe, se non venisse continuamente reintegrato. Finché un organismo è in vita, il rapporto tra la concentrazione di ^{14}C e quella degli altri due isotopi stabili di carbonio si mantiene costante e uguale a quello dell'atmosfera. Dopo la morte dell'organismo, la concentrazione di ^{14}C diminuisce in modo regolare con una legge cinetica di ordine 1.

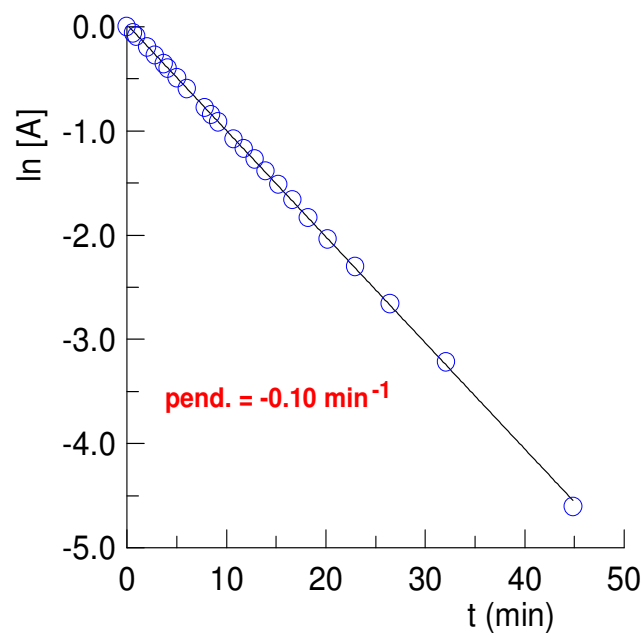
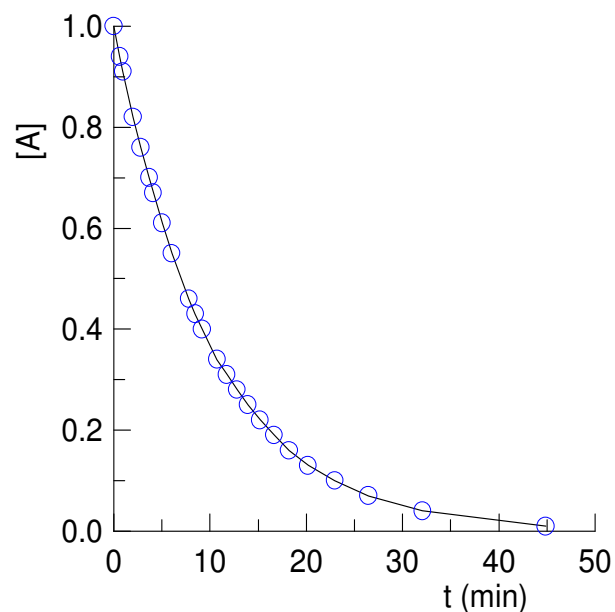
Quale età ha una mummia con un contenuto di ^{14}C pari al 52% di quello degli organismi viventi?

$$5730 \text{ anni} = \ln 2 / K \quad \rightarrow \quad K = 1.21 \times 10^{-4} \text{ anni}^{-1}$$

$$52 = 100 \exp(-K t) \quad \rightarrow \quad t = -\ln(52/100) / K = 5404 \text{ anni}$$

Il metodo più diretto per ottenere l'equazione cinetica e il valore della costante K consiste nel determinare una serie di valori di concentrazione in funzione del tempo. Ad es. :

t (min)	[A] (mol/L)	ln [A]
0,0	1,0	0
1,0	0,91	-0,09431
1,3	0,88	-0,12783
2,0	0,82	-0,19845
2,8	0,76	-0,27443
3,7	0,70	-0,35667
4,5	0,64	-0,44628
5,5	0,58	-0,54472
6,0	0,55	-0,59783
7,2	0,49	-0,71335
8,5	0,43	-0,84397
9,2	0,4	-0,91629
10,7	0,34	-1,07881
11,7	0,31	-1,17118
12,8	0,28	-1,27296
15,2	0,22	-1,51412
16,7	0,19	-1,66073
18,2	0,16	-1,83258
20,2	0,13	-2,04022
22,9	0,10	-2,30258
26,5	0,07	-2,65926
32,1	0,04	-3,21887
44,8	0,01	-4,60517



Con questi dati, il diagramma concentrazione-tempo consente solo di escludere l'ordine 0 (il diagramma non è lineare). Si ottiene una buona correlazione lineare diagrammando $\ln [A]$ contro t , quindi la reazione è di ordine 1. Dalla pendenza si ottiene la costante cinetica K (0.10 min^{-1}). Quindi, $t_{1/2} = \ln 2 / K = 6.9 \text{ min}$, come si può approssimativamente verificare dal diagramma *conc.-t*.

METODO DELL'ISOLAMENTO

Le equazioni cinetiche integrate esaminate valgono solo se $v = -d[A]/dt = K [A]^n$, ovvero, se la velocità è funzione della concentrazione di una sola specie. Spesso la velocità è funzione delle concentrazioni di 2 o più specie, e le equazioni cinetiche integrate diventano più complesse. Tuttavia, operando opportunamente in laboratorio, c'è la possibilità di realizzare le condizioni per cui l'equazione cinetica diventi del tipo visto sopra.

Supponiamo che per la reazione $A + B \rightarrow \text{prodotti}$ l'equazione cinetica vera sia $-d[A]/dt = K [A]^{na} [B]^{nb}$.

Se la concentrazione iniziale della specie B è in largo eccesso rispetto a quella di A (ad es., $[B]_0 = 100 [A]_0$), quando A sarà completamente consumato, solo 1/100 di B avrà reagito. La concentrazione di B (e il suo contributo alla velocità) rimane circa costante durante la scomparsa di A

$$\Rightarrow -d[A]/dt = K_{\text{oss}} [A]^{na} \quad \text{dove } K_{\text{oss}} = K [B]_0^{nb}.$$

Una volta trovato na si ripete la cinetica con $[A]_0$ in eccesso e si trova nb . Dai valori delle K_{oss} (conoscendo $[B]_0$ e $[A]_0$) si trova poi la vera K cinetica.

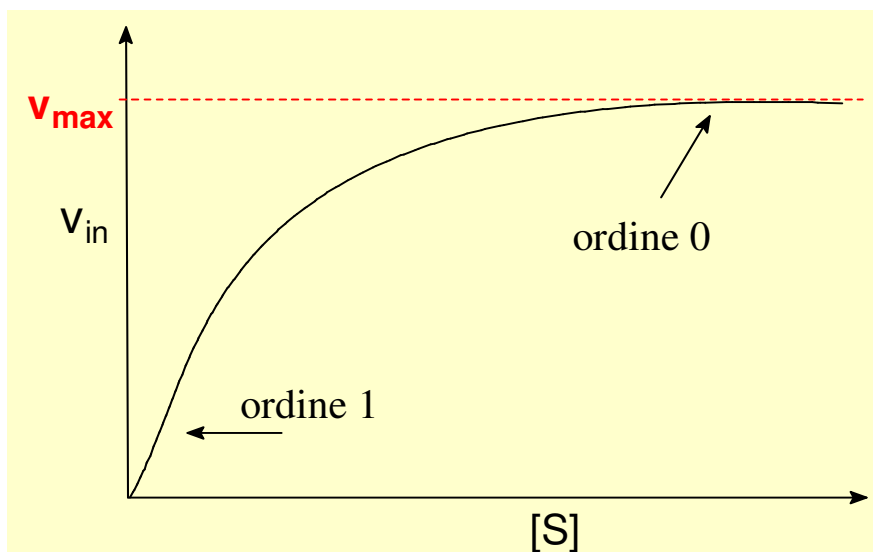
CATALISI ENZIMATICA



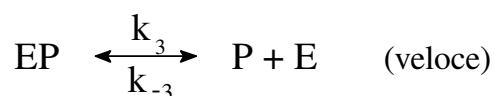
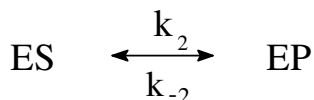
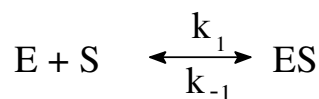
Leonor Michaelis e Maud Menten

Nel 1913 formularono il meccanismo per la **catalisi enzimatica** (Università di Berlino), due decenni più tardi rifinito da Briggs e Aldane.

DATI SPERIMENTALI - In ordinata le velocità iniziali



Meccanismo



Il meccanismo di Michaelis-Menten prevede che la velocità di formazione del prodotto coincida con quella del complesso EP (3° stadio veloce) $\Rightarrow v = k_2 [ES]$

All'inizio della reazione, $[EP]$ e $[P] \approx 0 \Rightarrow$ si possono trascurare le reazioni inverse del 2° e 3° stadio \Rightarrow il risultato finale vale per le **velocità iniziali**.

Inoltre, si assume la condizione di **stato stazionario** per l'intermedio **ES** $\Rightarrow d[ES]/dt = 0$

$$\Rightarrow k_1 [E] [S] - k_{-1} [ES] - k_2 [ES] + k_{-2} [EP] = 0 ;$$

NOTA: $(k_{-1} + k_2)/k_1 = K_M = [E] [S] / [ES]$ è una sorta di costante di dissociazione del complesso ES.

$$[E] = [E_0] - [ES] - [EP] \quad (\text{dove } [E_0] = \text{conc. iniz. di enzima})$$

$$[ES] = \frac{k_1 [E_0] [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]} \Rightarrow v_{in} = \frac{k_2 [E_0] [S]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]} = \frac{v_{max} [S]}{K_M + [S]}$$

Casi limite:

$$[S] \ll K_M \Rightarrow v_{in} = K_{oss} [S]$$

$$[S] \gg K_M \Rightarrow v_{in} = v_{max}$$

ovvero, ordine 1 e 0, rispettivamente.

v_{max} (fissata $[E_0]$) e **K_M** (costante di Michaelis) sono i parametri caratterizzanti. Possono essere determinati con il metodo del "doppio reciproco":

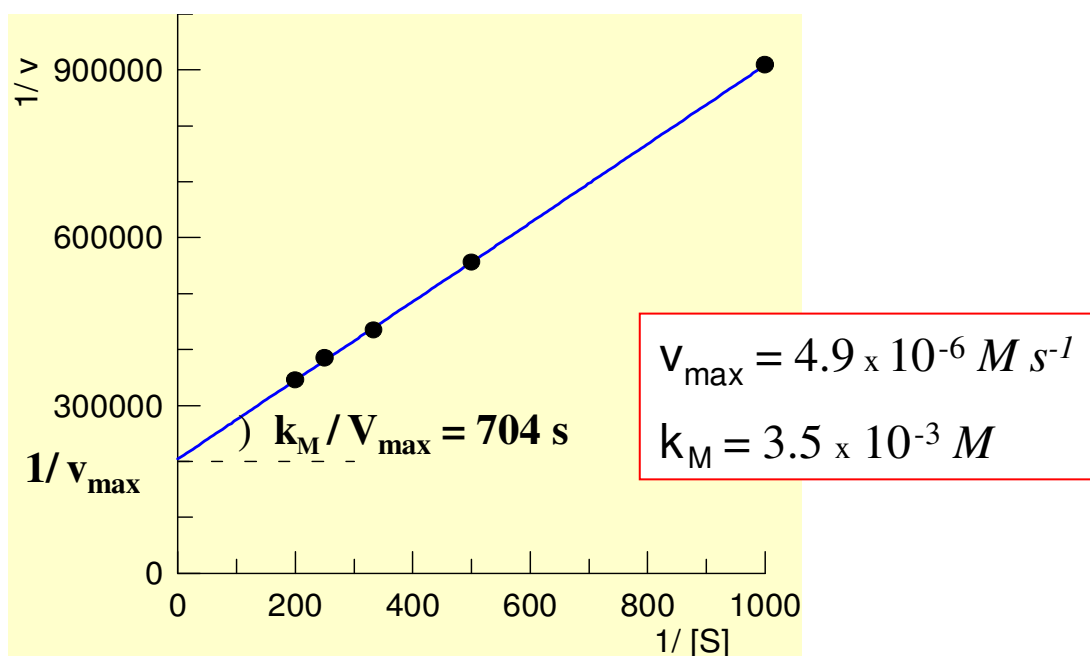
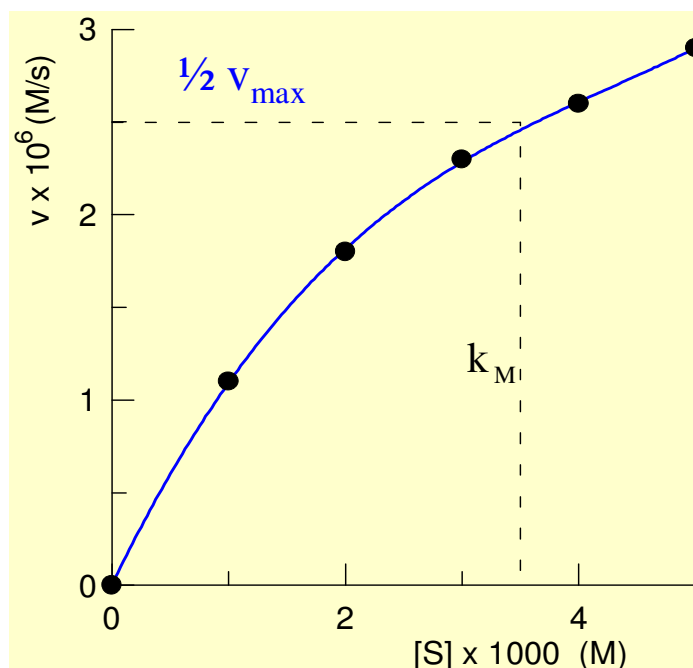
$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{max}} + \frac{K_M}{v_{max}} \cdot \frac{1}{[S]}$$

Fissata $[E_0]$, v_{\max} e k_M (costante di Michaelis) sono i parametri caratterizzanti. Non sempre i dati sperimentali consentono di identificare direttamente v_{\max} . Si può usare il metodo del "doppio reciproco":

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{k_M}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]}$$

ESERCIZIO – Determinare v_{\max} e k_M dai dati sperimentali:

$[S]$ mM	V_{in} $\mu M s^{-1}$
1.0	1.1
2.0	1.8
3.0	2.3
4.0	2.6
5.0	2.9



Solubilità O₂ in H₂O

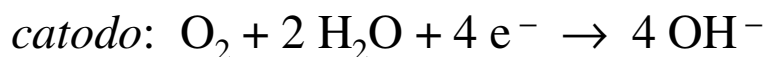
T (°C)	Conc. saturaz. (mg/L)
2	13.8
4	13.1
6	12.5
8	11.9
10	11.3
12	10.8
14	10.4
16	10.0
18	9.5
20	9.2
22	8.8
24	8.5
26	8.2
28	8.0
30	7.6

Da: P.A. Vesilind et al., *Environmental Engineering*, Cap. 4.

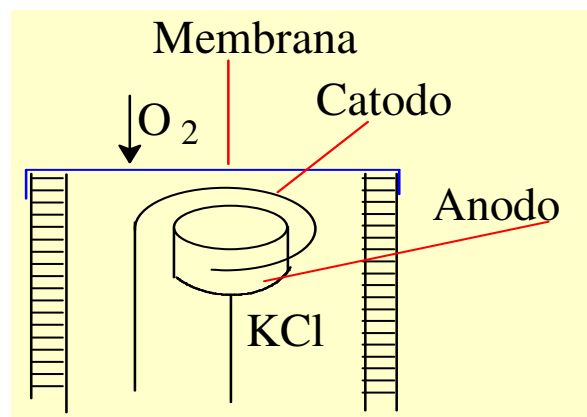
Definizione di B.O.D. Il BOD (domanda biochimica di ossigeno) rappresenta la massa di ossigeno, espressa in *mg*, che viene utilizzata in *n* giorni dai microorganismi per decomporre ossidativamente a 20 °C le sostanze organiche presenti in 1 *L* d'acqua: $BOD_n = \text{BOD in } n \text{ giorni}$. Spesso viene riportato il BOD₅.

La conc. di saturazione di O₂ in acqua diminuisce con la T. Può essere misurata con una sonda polarografica dotata di un anodo di Ag circondato da un catodo di Au, immersi in una soluzione di KCl. La parete inferiore è costituita da una membrana di teflon, permeabile all'ossigeno.

Si hanno le reazioni elettrochimiche:

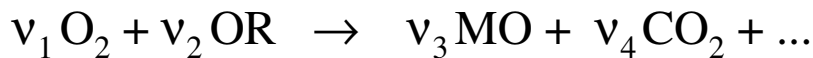


con una corrente proporzionale alle molecole di O₂ che entrano in contatto col catodo.



BOD (Biochemical Oxygen Demand)

L'eliminazione del carbonio organico (OR) dalle acque reflue è affidata a microorganismi (MO) aerobi che, in presenza di O_2 , si accrescono a spese di OR, con produzione di CO_2 e di altri composti con alto numero di ossidazione, come sali di SO_4^{--} , NO_3^- , PO_4^{---} , ...



$$d[O_2]/dt \cdot 1/\nu_1 = d[OR]/dt \cdot 1/\nu_2 = d[MO]/dt \cdot 1/\nu_3$$

(con: $\nu_1, \nu_2 < 0$; $\nu_3, \nu_4 > 0$)

La massa (conc.) dei microorganismi si accresce nel tempo a spese di OR secondo la legge cinetica della catalisi enzimatica (meccanismo di Michaelis-Menten) :

$$d\rho_{MO}/dt = \mu \cdot \rho_{MO} \cdot \rho_{OR} / (K_M + \rho_{OR})$$

con $\rho_i = C_i M_i$; $\mu \equiv t^{-1}$ (velocità specifica per unità di concentrazione di MO, corrisponde a k_2 nel meccanismo di Michaelis-Menten)

\Rightarrow Dalla stechiometria, con $y = |\nu_{3,M}/\nu_{2,M}| > 0$ (che tiene conto dei diversi sia coef. stechiom. che pesi molecolari):

$$-d\rho_{OR}/dt = 1/y \cdot d\rho_{MO}/dt = (\mu \cdot \rho_{MO}/y) \cdot \rho_{OR} / (K_M + \rho_{OR})$$

con $K_M \gg \rho_{OR}$:

$$-d\rho_{OR}/dt = \mu \cdot \rho_{MO} / (y K_M) \cdot \rho_{OR} = K_{OR} \cdot \rho_{OR}$$

\Rightarrow ovvero, **cinetica di ordine 1** (dove $K_{OR} \equiv t^{-1}$) :

$$\rho_{OR} = \rho_{OR}(0) \cdot e^{-K_{OR} \cdot t}$$

$$-d\rho_{O_2}/dt = -d\rho_{OR}/dt \cdot (v_{1,M}/v_{2,M})$$

Immaginando che a tempo = 0 sia presente tutto l'ossigeno necessario ($\rho_{O_2}(0)$) per reagire stechiometricamente con OR:

$$-d\rho_{O_2}/dt = (v_{1,M}/v_{2,M}) K_{OR} \cdot \rho_{OR} = K_{OR} \cdot \rho_{O_2}$$

$$\Rightarrow \rho_{O_2}(t) = \rho_{O_2}(0) e^{-K_{OR} t}$$

$$\text{BOD}_t \text{ (mg/L)} = \rho_{O_2}(0) - \rho_{O_2}(t)$$

ovvero, $[O_2]$ consumata al tempo t

$$\text{BOD}_t = \rho_{O_2}(0) - \rho_{O_2} = \rho_{O_2}(0) - \rho_{O_2}(0) e^{-K_{OR} t} = \rho_{O_2}(0) \cdot (1 - e^{-K_{OR} t})$$

$$\Rightarrow \text{BOD}_t = L_0 (1 - e^{-K_{OR} t}) ; \quad \rho_{O_2} = L_0 e^{-K_{OR} t}$$

dove $L_0 = \rho_{O_2}(0) = \text{BOD}_\infty = (v_{1,M}/v_{2,M}) \cdot \rho_{OR}(0) =$ ossigeno (mg/L) necessario per ossidare tutto il carbonio organico iniziale.

→ $\rho_{O_2} (= L_t)$ in funzione del tempo si trova dalla differenza $(L_0 - \text{BOD}_t) = L_t$, che richiede però la preventiva determinazione di L_0 , ovvero BOD_∞

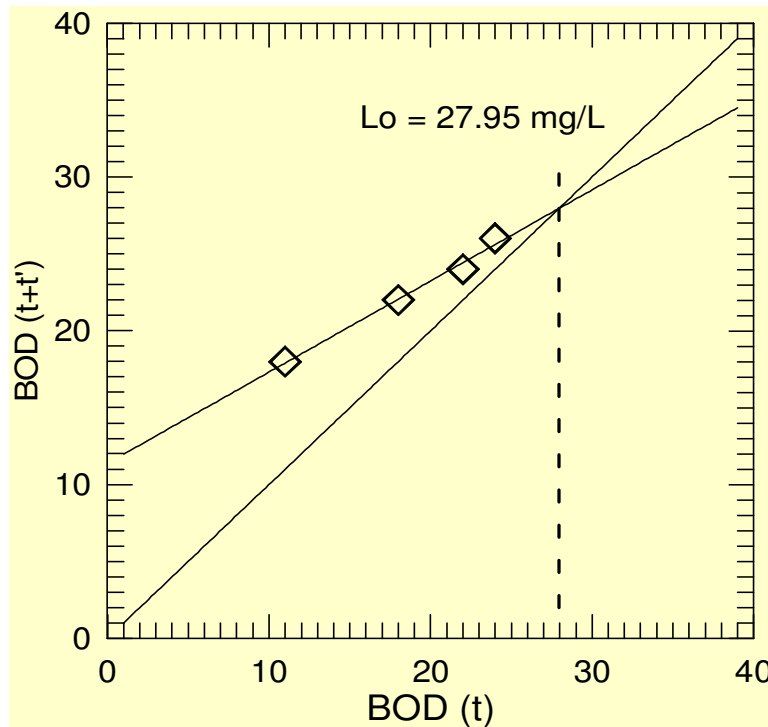
→ la pendenza del diagramma lineare $\ln \rho_{O_2} / t$ (cinetica di ordine 1) fornisce la K_{OR} .

In questo modo si determinano entrambi i parametri (BOD_∞ e K_{OR}) che caratterizzano il processo. Uno dei metodi più convenienti per ottenerli da una tabella di dati di BOD è il metodo di Fujimoto.

Metodo di Fujimoto

NOTA - Richiede che i valori di BOD siano misurati ad intervalli di tempo costanti.

t (giorni)	2	4	6	8	10
BOD (mg/L)	11	18	22	24	26



Si diagramma il BOD al tempo t contro quello misurato al tempo $(t + \Delta t)$. La intersezione con la bisettrice fornisce il valore di L_0 (BOD_∞).

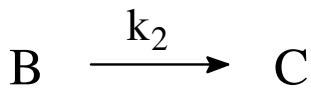
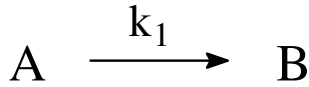
t (giorni)	$L = 27,95 - \text{BOD}$	$\ln L$
2	16.95	2.830
4	9.95	2.298
6	5.95	1.783
8	3.95	1.374
10	1.95	0.668

Diagrammando $\ln L$ contro $t \rightarrow K_{OR} = 0.263 \text{ g}^{-1}$

REAZIONI CONSECUTIVE (di ordine 1)

La soluzione cinetica del meccanismo è utilizzata per valutare il deficit di ossigeno in un corso d'acqua per BOD

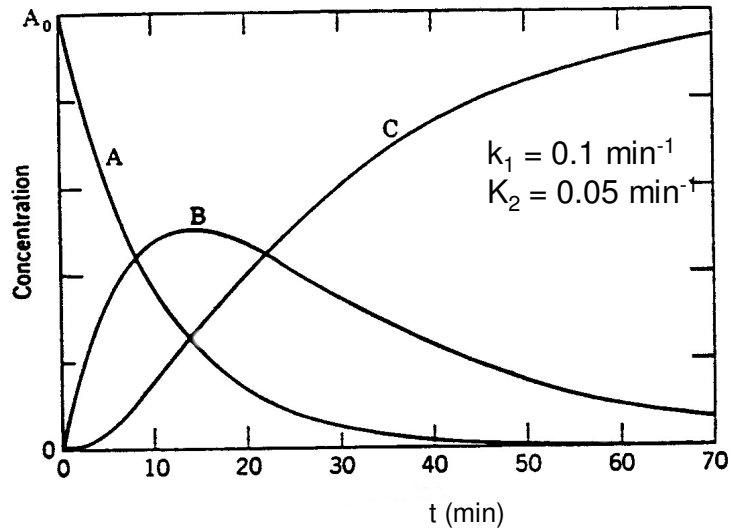
MECCANISMO



con $[B_0] = [C_0] = 0$

$[A] + [B] + [C] = [A_0]$

ad ogni tempo.



$$-d[A]/dt = k_1[A] \quad ** \quad d[B]/dt = k_1[A] - k_2[B] \quad ** \quad d[C]/dt = k_2[B]$$

$$[A] = [A_0] e^{-k_1 t} \quad (\text{A scompare con cinetica di ordine 1})$$

Dall'equaz. differenziale **non** omogenea

$$d[B]/dt + k_2[B] = k_1 A_0 e^{-k_1 t}$$

si ottiene (dimostrazione omessa) come soluzione per la concentrazione dell'intermedio B, con $[B_0] = [C_0] = 0$

$$[B] = \frac{k_1 [A_0]}{k_2 - k_1} \left[e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right]$$

Ponendo $d[B]/dt = 0$ si ottiene il tempo (t_{\max}) al quale la

conc. di B è massima :

$$t_{\max} = \frac{\ln(k_2 / k_1)}{k_2 - k_1}$$

Appendice (non richiesta): soluzione per intermedio B

(con il metodo della variazione dei parametri)

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A_o]e^{-k_1 t} - k_2[B] \Rightarrow \frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = Q(t) \quad (Eq.1)$$
$$\text{con } Q(t) = k_1[A_o]e^{-k_1 t}$$

Risoluzione dell'equazione omogenea:

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = 0 \Rightarrow \frac{d[B]}{d[B]} = -k_2 t \Rightarrow \ln[B] = -k_2 t + \text{cost}$$
$$\Rightarrow [B] = A e^{-k_2 t} \quad (\text{con } A = \text{cost})$$

Per la non omogenea Eq.1, la soluzione diventa:

$$[B] = A(t) e^{-k_2 t} \quad (Eq.2) \quad \text{dove } A(t) \text{ è un'opportuna funzione del tempo}$$

$$\Rightarrow \frac{d[B]}{dt} = \frac{dA(t)}{dt} e^{-k_2 t} + A(t) (-k_2 e^{-k_2 t})$$

e sostituendo in Eq.1:

$$\frac{dA(t)}{dt} e^{-k_2 t} - A(t) k_2 e^{-k_2 t} + k_2 A(t) e^{-k_2 t} = Q(t)$$

$$\Rightarrow dA(t) = Q(t) e^{-k_2 t} dt \Rightarrow A(t) = \int_0^t Q(t) e^{-k_2 t} dt + \text{cost}$$

$$\text{Sostituendo in Eq.2: } [B] = e^{-k_2 t} \left[\int_0^t Q(t) e^{k_2 t} dt + \text{cost} \right]$$

$$[B] = e^{-k_2 t} \left[\int_0^t k_1[A_o] e^{-k_1 t} e^{k_2 t} dt + \text{cost} \right]$$

$$[B] = e^{-k_2 t} \left[\int_0^t k_1[A_o] e^{(k_2 - k_1)t} dt + \text{cost} \right] \quad (Eq.3)$$

$$[B] = e^{-k_2 t} \left[\frac{k_1 [A_o]}{k_2 - k_1} \left(e^{(k_2 - k_1)t} - 1 \right) + \text{cost} \right]$$

$$[B] = \frac{k_1 [A_o]}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right) + \text{cost} e^{-k_2 t}$$

NOTA – 1) Con $[B_o] = 0$, $\text{cost} e^{-k_2 t} = 0 \Rightarrow \text{cost} = 0$

2) Forma indeterminata per $k_2 = k_1$, nel qual caso la Eq.3 diventa

$$[B] = e^{-k_2 t} \left[\int_0^t k_1 [A_o] dt + \text{cost} \right] = k_1 [A_o] t e^{-k_2 t}$$

con $[B_o] = 0$, mentre $t_{\max} = 1/k_2 = 1/k_1$

Dalla relazione $[C] = [A_o] - [A] - [B]$, sostituendo per $[A]$ e $[B]$ si ottiene:

$$[C] = [A_o] \left[1 + \frac{1}{k_1 - k_2} \left(k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t} \right) \right]$$

N.B. Nel caso in cui si possa applicare l'approssimazione $[B] = \text{costante}$ (stato stazionario per l'intermedio B), la soluzione si semplifica molto:

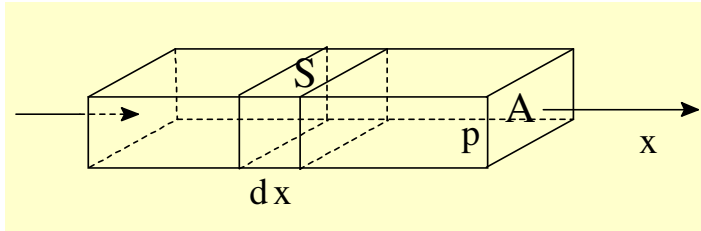
$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A] - k_2 [B] = 0 \Rightarrow [B] = \frac{k_1}{k_2} [A_o] e^{-k_1 t}$$

Dal confronto con la soluzione accurata si deduce che la approssimazione si può applicare solo se $k_2 \gg k_1$ e $k_2 t \gg 1$, ovvero, una situazione simile a quella in cui A si trasformi direttamente in C.

Deficit di ossigeno in un corso d'acqua causato da B.O.D.

Trasferimento di O_2 dall'aria all'acqua:

$$d\rho_{os}/dt = k_2 (\rho_{sa} - \rho_{os}) \quad \text{con } k_2 \propto S/V \Rightarrow \propto 1/p$$



Consumo di O_2 (B.O.D.):

$$-d\rho_{os}/dt = k_1 \rho_{os} = k_1 L_0 e^{-k_1 t}$$

Bilancio di massa (ω) sul volumetto fisso $A dx$:

$$A dx \cdot \partial \rho / \partial t = \Psi [\rho - (\rho + \partial \rho / \partial x \cdot dx)] + (d\rho^{reaz}/dt) A dx$$

ricordando che $\Psi = v A$ e dividendo per $A dx$:

$$\partial \rho / \partial t + v (\partial \rho / \partial x) = (d\rho^{reaz}/dt) \Rightarrow d\rho/dt = (d\rho^{reaz}/dt)$$

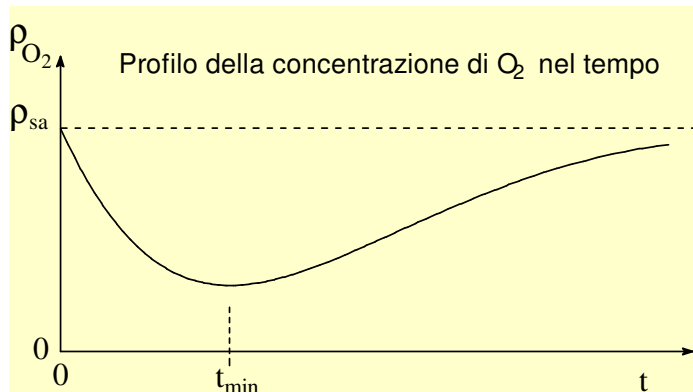
Nota – E' l'equazione già ricavata per il bilancio di massa differenziale (Diapo N. 27), con $v = \text{cost.} \Rightarrow -\rho (\partial v / \partial x) = 0$

$$d\rho_{os}/dt = k_2 (\rho_{sa} - \rho_{os}) - k_1 L_0 e^{-k_1 t}$$

$$\Rightarrow d(\rho_{sa} - \rho_{os})/dt = k_1 L_0 e^{-k_1 t} - k_2 (\rho_{sa} - \rho_{os})$$

$(\rho_{sa} - \rho_{os})$ corrisponde all'intermedio B nelle reaz. consec.

$$\Rightarrow (\rho_{sa} - \rho_{os}) = [k_1 L_0 / (k_2 - k_1)] (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$



N.B. Il tempo corrispondente alla concentr.minima di O_2 , $t_{\min} = \ln(k_2/k_1)/(k_2 - k_1)$, dipende solo da k_1 e k_2 , mentre il valore della concentrazione minima dipende anche da L_0 (BOD_{∞}).

Deficit di O₂ in un corso d'acqua per presenza di BOD

(Profilo conc./tempo ottenuto dal programma "ossigeno.bas",
in ambiente GWBASIC)

$$\rho_{\text{saturazione}} = 10 \text{ mg/L } (T = 16 \text{ }^{\circ}\text{C})$$

A) $L_o = 20 \text{ mg/L}$; $k_1 = 0.2 \text{ giorni}^{-1}$; $k_2 = 0.4 \text{ giorni}^{-1}$

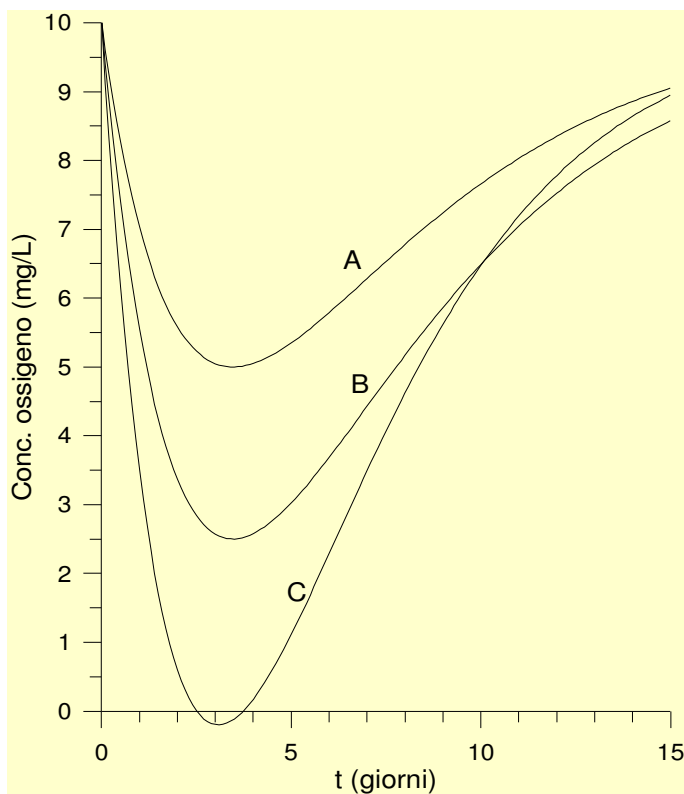
$$\rho_{\text{min.}} = 5.00 \text{ mg/L} \quad \text{a} \quad t = 3.47 \text{ giorni}$$

B) $L_o = 30 \text{ mg/L}$; $k_1 = 0.2 \text{ giorni}^{-1}$; $k_2 = 0.4 \text{ giorni}^{-1}$

$$\rho_{\text{min.}} = 2.50 \text{ mg/L} \quad \text{a} \quad t = 3.47 \text{ giorni}$$

C) $L_o = 30 \text{ mg/L}$; $k_1 = 0.3 \text{ giorni}^{-1}$; $k_2 = 0.35 \text{ giorni}^{-1}$

$$\rho_{\text{min.}} = -0.197 \text{ mg/L} \quad \text{a} \quad t = 3.08 \text{ giorni}$$

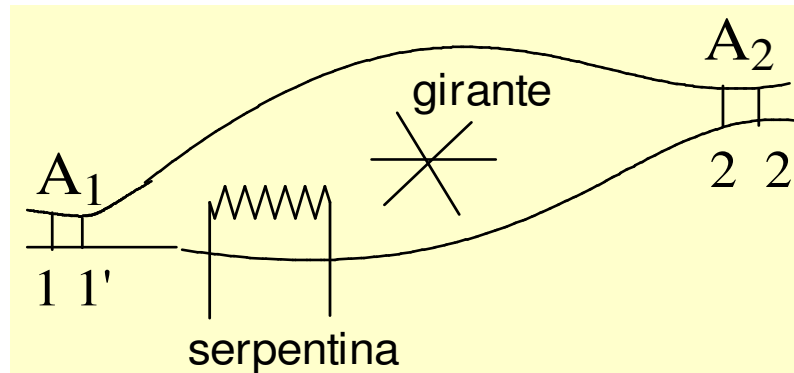


Nota :

Il valore minimo di ρ dipende da L_o , k_1 e k_2 , mentre il tempo corrispondente dipende solo da k_1 e k_2 .

BILANCIO ENERGETICO INTEGRALE

equazione di **Bernoulli**



La girante e la serpentina nel volume di controllo consentono trasferimento di energia meccanica e termica. Nelle sezioni 1 e 2 la v è perpendicolare alla superficie A .

$$A_c = E_n - U_s \quad (+ Cr = 0)$$

$$dE_{TOT} = E_{TOT}(t+dt) - E_{TOT}(t)$$

Come per la massa totale in una reazione chimica, il termine Cr è nullo, ma occorre tenere conto delle varie forme di energia. Il volume è compreso tra 1-2 al tempo t , e tra 1'-2' al tempo $t + dt$.

L'energia totale per unità di massa è: $E = U + \frac{1}{2} v^2 + \phi$ (dove: U = ener. interna; v = vel. del baricentro; ϕ = ener. gravitaz. = $g \cdot z$), mentre $(E_n - U_s)$ è data dall'energia meccanica e termica scambiate tra V e il contorno :

$dE_{TOT} = Q dt - L dt$ (1^a legge termodinamica), dove Q e L sono il calore e il lavoro scambiati per unità di tempo.

Per L , oltre quello della girante (L_u), occorre considerare il lavoro che il contorno compie a monte e a valle sul sistema:

$$dL = F \cdot dl = P \cdot dV = P A \, dx = P A \langle v \rangle \, dt$$

Moltiplicando per $\rho V = 1$ (poiché V è per unità di massa) e ricordando che $\omega = \rho \Psi = \rho \langle v \rangle A$

$$\Rightarrow dL = P V \rho A \langle v \rangle \, dt = P \cdot V \cdot \omega \, dt$$

$$\Rightarrow L \text{ (per unità di tempo)} = L_u + \Delta_{2,1}(P \cdot V \cdot \omega)$$

In definitiva, ΔE_{TOT} (per unità di tempo) =

$$= \int_1^2 [\partial (E \cdot \rho) / \partial t] \, dV + \Delta_{2,1}[(U + \frac{1}{2} v^2 + \varphi) \cdot \omega] =$$

$$= Q - L_u - \Delta_{2,1}(P \cdot V \cdot \omega)$$

dove il primo termine tiene conto della possibile variazione di massa nel tempo all'interno del volume di controllo, ed è $= 0$ se non c'è variazione di massa nel volume di controllo, ovvero, $dm/dt = \omega^{En} - \omega^{Us} = 0$

\Rightarrow quindi in condizioni stazionarie ($\omega = \text{cost.}$),

dividendo per ω si ottiene **l'equazione di Bernoulli** :

$$\Delta_{2,1}(U + \frac{1}{2} v^2 + \varphi) + \Delta_{2,1}(P \cdot V) = q - l_u$$

dove $q = Q/\omega$ e $l_u = L_u/\omega$ sono l'energia termica e meccanica per unità di massa.

/continua/

/continua/ **Bilancio energetico** (condizioni stazionarie)

Altre forme della equazione di Bernoulli: con le varie grandezze riferite ad unità di massa e ricordando che $H = U + PV$, la $\Delta_{2,1}(U + \frac{1}{2} v^2 + \varphi) + \Delta_{2,1}(P V) = q - l_u$ diventa: $\rightarrow \Delta_{2,1}(H + \frac{1}{2} v^2 + \varphi) = q - l_u$ o anche, essendo $dU = dq - P dV$ in assenza di energia dissipata per scorrimento viscoso del fluido (solo L di espansione) $\rightarrow \Delta_{2,1}(\frac{1}{2} v^2 + \varphi) + \int_1^2 V dP = -l_u$

Un caso frequente, utile da considerare, è quello di un **fluido che scorre in una condotta con $l_u = 0$** :

$$\rightarrow \Delta_{2,1}(\frac{1}{2} v^2 + \varphi) + \int_1^2 V dP = 0$$

- FLUIDI INCOMPRESSIBILI

(**$V = 1/\rho = \text{cost.}$**) e con **$\Delta v = 0$** si ottiene l'**equaz. della statica** per fluidi incompressibili ($\rho = \text{cost}$):

$$\rightarrow \Delta_{2,1}(\varphi + P/\rho) = 0 \quad (\rho = \text{cost})$$

in termini differenziali : **$g dz + dP/\rho = 0$**

APPLICAZIONI

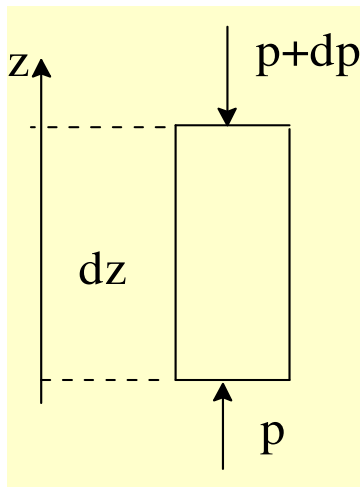
Si può verificare facilmente che per una massa di **acqua** in quiete la differenza di pressione di **1 atm** (101325 Pa) corrisponde ad una profondità di **10,33 m**.

$$\Delta_{2,1}(\frac{1}{2} v^2 + g z + P/\rho) = 0 \quad \text{con } \Delta v = 0$$

$$\Delta P = -\rho g \Delta z \quad \text{ovvero} \quad \Delta z = -\Delta P / (\rho g)$$

$$\Delta z_{(m)} = -101325 \text{ Pa} / (10^3 \text{ kg/m}^3 \cdot 9,807 \text{ m/s}^2) = -10,33 \text{ m}$$

Spinta di Archimede



Le forze laterali si bilanciano, le rimanenti portano alla risultante:
 $F = P dA - (P + dP) dA = - dP \cdot dA$
 sostituito la $dP/dz = - g \cdot \rho$
 si ha : $F = \rho_o \cdot g \cdot dA \cdot dz = m_o \cdot g$
 dove ρ_o e m_o sono la densità e la massa del fluido spostato dal corpo.

Formula di Torricelli

Velocità di caduta di un liquido da un dislivello.

$$\Delta_{2,1}(v^2/2 + g \cdot z + P/\rho) = 0$$

In questo caso, $\Delta v \neq 0$ (v_1 , la velocità verticale al livello superiore, è nulla), mentre $\Delta P = 0$

$$\rightarrow \Delta_{2,1}(v^2/2 + g \cdot z) = 0$$

$$\text{con } \Delta v = v_2 \rightarrow v_2^2/2 + g(z_2 - z_1) = 0$$

$$\text{E con } z_2 = 0 \rightarrow v_2 = (2 g z)^{1/2}$$

$$\text{Per un dislivello di } 100 \text{ m : } v_2 = (2 \times 9,8 \times 100)^{1/2} = 44,3 \text{ m/s} = 159 \text{ km/h}$$

Potrebbe essere il caso di acqua che irrompe dal bordo di una diga con conseguenze devastanti.

PER FLUIDI GASSOSI $\Rightarrow \rho$ variabile

$$\Delta_{2,1} \left(\frac{1}{2} v^2 + g z \right) + \int_1^2 V dP = -l_u$$

con l_u e $\Delta v = 0$

$$\rightarrow dP/dz = -\rho \cdot g$$

NOTA: P diminuisce con z .

È equivalente a quella per fluidi incomprimibili, ma qui la densità ρ può variare con z :

$$\rho = M \cdot n / V = M \cdot P / R T \text{ (ricordando che } P V = n R T \text{)}$$

$$\rightarrow dP/dz = -M P g / R T$$

$$d \ln P = - (M / R T) g dz$$

RAREFAZIONE DELL'ARIA CON L'ALTITUDINE

assumendo $T = \text{cost.}$ e con $M^c = M^{\text{aria}}$

$$d \ln P = - (M^c / R T) g dz$$

$$\Rightarrow \ln (P_2 / P_1) = - (M^c / R T) \cdot g (z_2 - z_1)$$

NOTA: M^c = massa molec. dell'aria, ovvero, media pesata delle masse molec. di azoto (80%) e ossigeno (20%).

$$M^c = \sum_k Y_k \cdot M_k = 28 \cdot 0.8 + 32 \cdot 0.2 \approx 29 \text{ g/mol}$$

$$\approx 0.029 \text{ kg/mol}$$

NOTA: $\rho_{\text{aria}} = M^c \cdot P / (R T) = 0.029 \text{ kg/mol} \cdot 101325 \text{ Pa} / (8.314 \text{ J/K}^{\cdot 1} \text{ mol}^{\cdot 1} \cdot 273 \text{ K}) = 1.29 \text{ kg/m}^3$ (a $P = 1 \text{ atm}$ e $T = 0 \text{ }^{\circ}\text{C}$), ovvero, 775 volte inferiore a quella dell'acqua.

APPLICAZIONI :

Diminuzione della P atmosferica con l'altitudine

$$\ln(P_2/P_1) = -(M^c/R T) \cdot g (z_2 - z_1)$$

A 2000 m di altitudine e $T = 273\text{ K}$:

$$\ln(P_{(atm)}/1\text{ atm}) = -0.029\text{ kg mol}^{-1} \cdot 9.81\text{ ms}^{-2} \cdot 2000\text{ m} / (8.314\text{ JK}^{-1}\text{ mol}^{-1} \cdot 273\text{ K}) \Rightarrow \ln P = -0.25$$

$$\Rightarrow P = 0.778\text{ atm} \quad (\text{a } 5000\text{ m si ottiene } P = 0.535\text{ atm})$$

NOTA: la maggiore approssimazione consiste nell'avere ricavato l'equazione di partenza assumendo T costante con l'altitudine.

Distribuzione dei componenti volatili nell'atmosfera

In un sistema all'equilibrio non ci sono gradienti di potenziale chimico ($\mu_k = \mu_k^\circ + R T \ln p_k + M_k g z$, dove $M_k g z$ tiene conto dell'en. potenz. gravit.) e $p_k = Y_k \cdot P$

$$\rightarrow d\mu = R T d\ln Y_k + R T d\ln P + M_k g dz = 0$$

$$\Rightarrow d\ln Y_k + d\ln P + (M_k g / R T) dz = 0$$

da $dP/dz = -\rho g$ si ottiene $d\ln P = -(M^c/R T) g dz$
e, sostituendo $d\ln P$ nella eq. sopra :

$$d\ln Y_k = (g M^c / R T) dz - (g M_k / R T) dz$$

$$\Rightarrow d\ln Y_k / dz = (M^c - M_k) g / R T$$

NOTA. Anche se questa relazione è stata ottenuta assumendo $T = \text{cost.}$, si vede che **all'aumentare dell'altitudine diminuisce la frazione molare dei componenti più pesanti**, ad es., ossigeno ($M_k = 32$) rispetto ad azoto ($M_k = 28$).

Gradiente di concentrazione nell'atmosfera

- Stima della variazione di concentrazione C_k di un composto gassoso k nell'atmosfera, passando dal livello del mare ad una altezza di 15000 metri, tenendo conto sia della variazione della frazione molare che della diminuzione di P totale.

$$M_k = 150 \text{ g mol}^{-1} = 0.15 \text{ kg mol}^{-1}$$

$$M^c \approx 29 \text{ g mol}^{-1} \approx 0.029 \text{ kg mol}^{-1}$$

$$g = 9.81 \text{ m s}^{-2} = \text{cost.} \quad ; \quad T = 273 \text{ K} = \text{cost.}$$

$$d \ln P / dz = - M^c \cdot g / R T \quad (\text{rarefaz. aria con } z)$$

$$d \ln Y_k / dz = (M^c - M_k) \cdot g / R T \quad (\text{variaz. fraz. mol. con } z)$$

Sommando le 2 equazioni si ottiene la **variazione di**

pressione parziale con z : $d \ln (Y_k \cdot P) / dz = - M_k \cdot g / R T$

$$\rightarrow d \ln p_k / dz = - M_k \cdot g / R T$$

$$\text{con } p_k = (n_k / V) \cdot R T = C_k \cdot R T$$

$$\Rightarrow d \ln C_k / dz + d \ln R T / dz = - M_k \cdot g / R T$$

$$\text{con } T = \text{cost.} \rightarrow \ln (C_k / C_{k(z=0)}) = - z \cdot M_k \cdot g / R T$$

$$C_k / C_{k(z=0)} = e^{-z M_k g / R T}$$

$$= e^{-[(15000 \text{ m} \cdot 0.15 \text{ kg/mol}) \cdot 9.81 \text{ m/s}^2] / [(8,314 \text{ J/(K.mol)}) \cdot 273 \text{ K}]}$$

$$= e^{-9.715} = 6.0 \times 10^{-5}$$

Sono state utilizzate le approssimazioni di g e T costanti. Il composto k è presente ad alta quota a concentrazione molto più bassa, ma non trascurabile se la sua reattività è alta, come nel caso del problema del buco dell'ozono.

DIMINUZIONE DELLA TEMPERATURA CON L'ALTITUDINE

Dall'equazione $\Delta_{2,1}(H + \frac{1}{2} v^2 + g z) = q - l_u$ è possibile ricavare un **profilo di T con z** in **condizioni adiabatiche** ($q=0$). Assumendo la velocità verticale = 0, poichè $l_u = 0$

→ $\Delta_{2,1}(H + g z) = 0$ ovvero, in forma differenziale :

$$C_p dT + g dz = 0 \quad \Rightarrow \quad (dT/dz)_{\text{adiab., secca}} = -g/C_p$$

Nota: per aria umida, il raffreddamento con l'altitudine comporta condensazione di H_2O e conseguente sviluppo di calore, attenuando la diminuzione di T .

Per gas ideale biatomico (aria) a T amb. i gradi di libertà sono 5 (6, ma quello vibraz. non è attivo): $H = 7/2 nRT$,

$C_p / mole = 7/2 R$; bisogna riferire anche C_p all'unità di massa (kg): $C_p / kg = 7/2 R / M^c$ ($M^c \approx 0.029 kg/mol$)

$$C_p \approx 7/2 \times 8.314 / 0.029 \approx 1000 J K^{-1} kg^{-1}$$

$$\rightarrow (dT/dz)_{\text{adiab., secca}} \approx -0.01 K/m$$

l'aria si raffredda di circa **1 grado ogni 100 m**.

VENTO CALDO (*Föhn*) – Quando una massa d'aria supera un rilievo si raffredda, favorendo la condensazione se contiene umidità (nuvole sulla cima, seguite da pioggia o neve, a seconda delle condizioni). Nel processo inverso (discesa verso la vallata) si ha riscaldamento dell'aria secca: è il fenomeno del ***Föhn***, frequente sui rilievi alpini. Assumendo la velocità verticale = 0, l'aumento di T è descritto dalla stessa equazione.

TRASPORTO DELL'ENERGIA TERMICA

Il calore Q può essere scambiato tra sistema e ambiente con diversi meccanismi:

1. **CONDUZIONE** – Il calore fluisce per effetto di un gradiente di temperatura, l'energia è scambiata attraverso collisioni molecolari (occupazione di livelli più alti traslazionali, rotazionali e vibrazionali).

Vale la **legge di Fourier**, analoga alla 1^a legge di Fick :

Flusso di Q lungo l'asse x : $\mathbf{q_{s,t} = -K_T \cdot (\partial T / \partial x)}$

con $q_{s,t}$ = calore per unità di tempo e superficie

e K_T = conduttività termica.

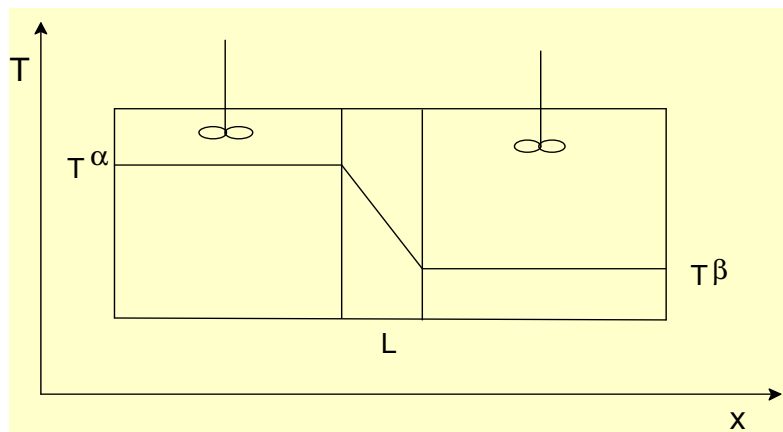
Per il flusso attraverso una lastra di spessore L a contatto con serbatoi termici a $T = T^\alpha$ e T^β , in condizioni stazionarie:

$$q_{s,t} = K_T \cdot \Delta_{\alpha,\beta} T / L$$

2. **CONVEZIONE** – Se le T nelle fasi α e β vengono mantenute costanti mediante **agitazione** mentre il calore

fluisce lungo x : $\mathbf{q_{s,t} = K'_T \cdot \Delta_{\alpha,\beta} T / L}$

come per la conduzione, ma con K'_T più grande (in analogia con diffusione turbolenta).



NOTA: le unità (S.I.) di K_T sono:

$$J s^{-1} m^{-1} K^{-1}$$

$$\equiv W m^{-1} K^{-1}$$

ESERCIZIO

FLUSSO DI CALORE ATTRAVERSO UNA PARETE.

Consideriamo una parete spessa 5 cm, le cui temperature alle facce interna ed esterna siano rispettivamente 20 °C and 5°C.

Trovare il flusso di calore ($q_{s,t}$) nel caso di due materiali con diversa conduttività termica costituenti la parete: mattoni ($K_T = 0.69 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) oppure legno ($K_T = 0.208 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Assumere: 1) trascurabile la variazione di conduttività termica con la temperatura; 2) trasferimento di calore unidimensionale (attraverso lo spessore della parete).

Mattoni :

$$q_{s,t} = K_T \cdot \Delta_{\alpha,\beta} T / L = 0.69 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot (20 - 5) \text{ K} / 0.05 \text{ m} \\ = 207 \text{ W m}^{-2}.$$

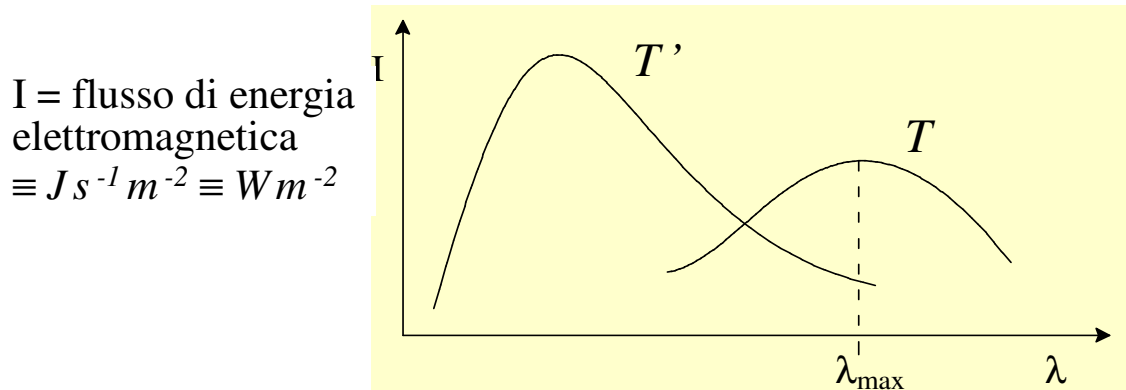
Legno :

$$q_{s,t} = 0.208 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot (20 - 5) \text{ K} / 0.05 \text{ m} = 62.4 \text{ W m}^{-2}.$$

A causa della maggiore conduttività termica, la perdita di calore attraverso la parete di pietra è più veloce.

TRASPORTO DELL'ENERGIA TERMICA /continua/

3. **IRRAGGIAMENTO TERMICO** – La superficie di un corpo emette energia sotto forma di radiazione elettromagnetica. Lo spettro delle lunghezze d'onda (λ) emesse varia con la T del corpo (nero):



L'energia totale emessa è proporzionale a T^4 :

$$I_{\text{tot}} = \int_0^{\infty} I d\lambda = C_{\text{SB}} T^4 \quad (\text{equazione di } \textbf{Stefan-Boltzmann})$$

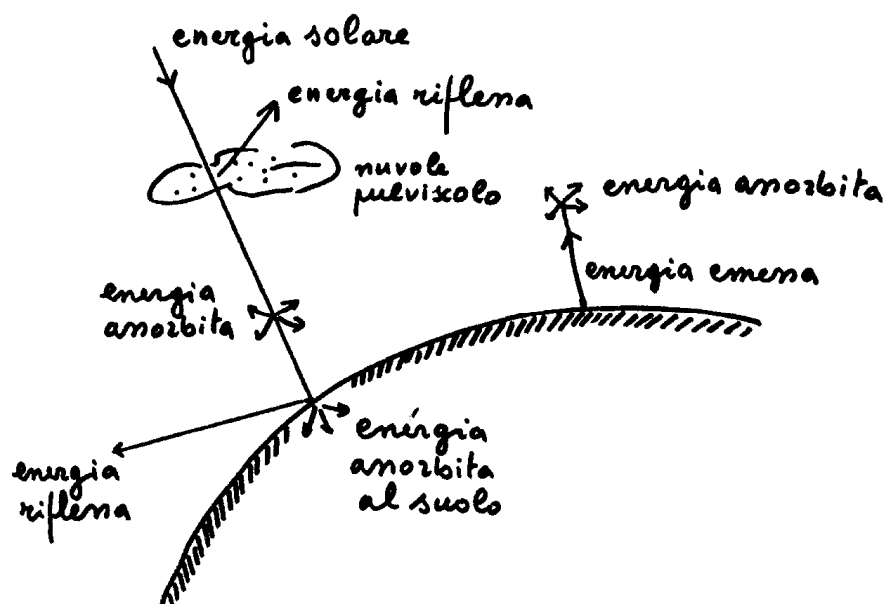
Al diminuire della T la radiazione emessa si sposta verso valori di λ più alti (minore energia) secondo la relazione:

$$T \cdot \lambda_{\max} = \text{cost} \quad (\text{equazione di } \textbf{Wien})$$

(ricordando che $\text{Energia} = h\nu$ e $\nu = c/\lambda$, con h = costante di *Planck* = $6.6 \cdot 10^{-34} J s$, c = velocità della luce)

La radiazione **solare** (emessa a T molto elevata) contiene radiazione **ultravioletta** in abbondanza, mentre la radiazione emessa dalla superficie **terrestre** è prevalentemente **infrarossa**. È per questo motivo che l'effetto serra è determinato da quei gas che assorbono nell'infrarosso (eccitazione dei livelli vibrazionali).

EFFETTO SERRA



È un fenomeno atmosferico-climatico che indica la capacità di un pianeta di trattenere nella propria atmosfera parte dell'energia solare. Fa parte dei complessi meccanismi di regolazione dell'equilibrio termico di un pianeta e agisce attraverso la presenza di alcuni gas, detti appunto **gas serra**.

È bene sottolineare che in assenza di questo effetto la temperatura del globo sarebbe in media 30 gradi più fredda, ovvero oscillerebbe intorno a -18°C , ben al di sotto della temperatura di fusione dell'acqua, con ovvie conseguenze catastrofiche per la vita.

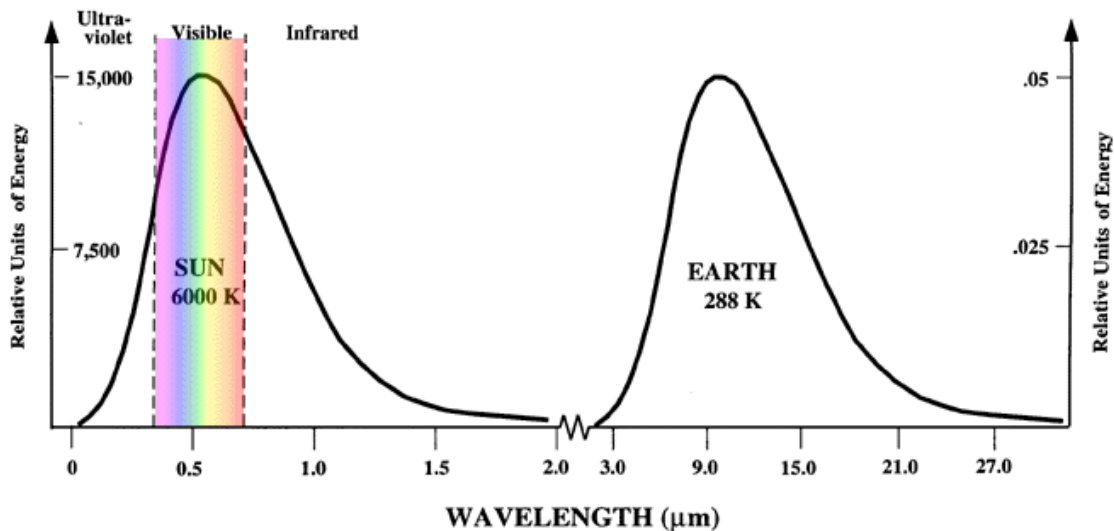
Il costante aumento di temperatura negli ultimi decenni è attribuito da alcuni alla continua immissione di sostanze (principalmente CO_2) nella troposfera, quindi ai processi di combustione dovuti alle attività antropiche (trasporti, riscaldamento, industria, ...).

Altri ritengono che la responsabilità sia piuttosto da cercare nella diminuita attività vulcanica, rispetto al secolo precedente, ricordando che il pulviscolo riflette la radiazione solare ed agisce in senso opposto.

Anche sulla entità degli effetti dannosi non vi è accordo. In ogni caso, i gas serra contribuiscono all'aumento della temperatura atmosferica ed è opportuno intervenire per limitarne l'immissione.

La superficie terrestre emana energia radiante nell'infrarosso (IR), con un **picco a λ_{\max} di circa $10 \mu m$** , $\sim 10^{-3} cm$, ovvero, **$\nu \sim 1000 cm^{-1}$**). Di notte prevale il raffreddamento, mitigato dal cielo coperto che attenua la dispersione di radiazione negli strati alti. Questo meccanismo viene alterato dalla presenza di gas che assorbono nell'IR, intrappolando energia. In seguito ad urti molecolari si ha poi una termalizzazione dell'energia radiante assorbita, con aumento di temperatura della massa gassosa.

All'effetto serra contribuiscono vari gas presenti nella atmosfera: vapore acqueo (H_2O 67%), anidride carbonica (CO_2 15%), metano (CH_4 8%). Il vapore d'acqua non è di origine antropica, ma ad un aumento di temperatura corrisponde una maggiore quantità di gas H_2O nell'atmosfera.



Spettri di emissione del Sole e della Terra. Oltre alle diverse λ_{\max} , notare l'enorme differenza nella quantità di energia emessa dal Sole (scala di sinistra) e dalla Terra (scala di destra), con la prima oltre 5 ordini di grandezza maggiore.

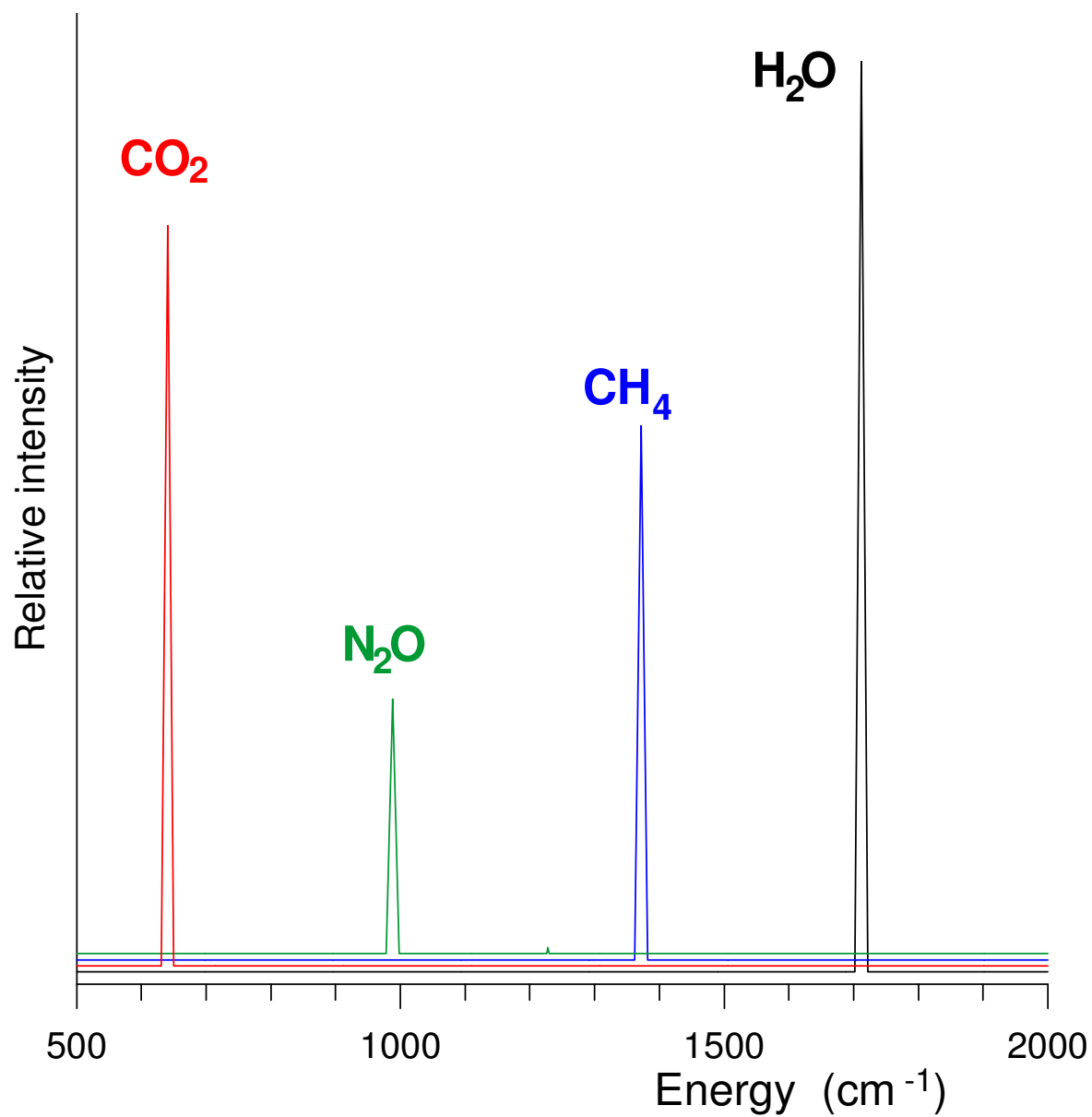
Il valore dell'irraggiamento solare si può ottenere utilizzando la legge di Stefan-Boltzmann per il corpo nero (a cui si può assimilare una stella): $I = \sigma T^4$ dove $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W/(m}^2 \text{ K}^4)$ e T è la temperatura assoluta (media) della superficie solare che è di circa 5780 K . Il calcolo fornisce il valore di $I = 6.3 \times 10^7 \text{ W/m}^2$ per il flusso termico emesso dal Sole, anche se quello che arriva sulla Terra è solo una minima parte.

I gas serra ostacolano l'uscita delle radiazioni infrarosse. I raggi solari tendono a "rimbalzare" dal suolo terrestre verso l'atmosfera, apportando nuovo calore all'atmosfera. I gas serra impediscono la loro completa dispersione nello spazio, come fossero una gigantesca serra. Il problema è causato dall'eccessiva presenza di gas serra nell'atmosfera, soprattutto di anidride carbonica a causa della combustione del carbone e del petrolio.

A parità di concentrazione, l'effetto prodotto da CH_4 è 23 volte maggiore rispetto a CO_2 , quello di N_2O addirittura 310 volte maggiore, a causa delle diverse capacità di assorbire le radiazioni IR emesse dal terreno.

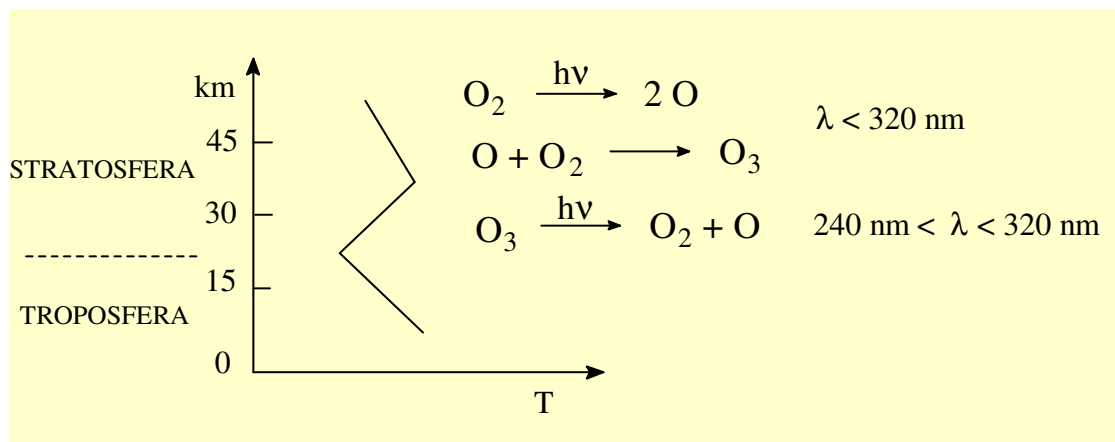
Arrhenius (sì, proprio quello della dipendenza della costante cinetica dalla temperatura), nel 1896, basandosi sulle prime osservazioni a raggi infrarossi della Luna effettuate da Langley, fu il primo a ipotizzare e calcolare un aumento di circa 3 °C della temperatura terrestre, come conseguenza di un raddoppio della CO_2 sulla Terra.

Il surriscaldamento della Terra porterà sempre di più a fenomeni meteo estremi come uragani, tempeste e inondazioni, causerà il continuo scioglimento dei ghiacci polari, con conseguente innalzamento del livello dell'acqua e scomparsa di gran parte delle coste attuali.



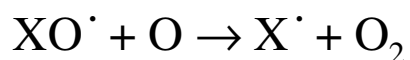
Spettri di assorbimento IR (fase gas) calcolati al livello teorico B3LYP/6-31G(d)

IL PROBLEMA DELL'OZONO



L'assorbimento di radiazione ultravioletta è importante per la sintesi di vitamina D, ma una esposizione troppo lunga ha effetti negativi. Gran parte della radiazione UV viene eliminata da reazioni che coinvolgono l'ozono (O_3), presente principalmente fra 15 e 40 km di altezza. E' quindi preoccupante che da alcuni decenni si assista ad una riduzione dello strato di ozono presente nella stratosfera (*buco dell'ozono*).

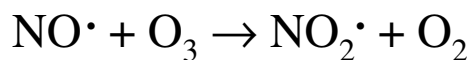
La condizione di regime che si stabilisce con le tre reazioni indicate sopra è turbata dall'interferenza da parte di specie chimiche (radicali) di natura prevalentemente antropica :



Il radicale $\text{Cl}\cdot$ si forma per rottura del legame C–Cl nei **freon** (clorofluorocarburi, o CFC), come CFCl_3 . I freon sono stati largamente usati come propellenti per aerosol o come fluidi per frigoriferi per la scarsa tossicità e difficoltà di combustione.

Attualmente si usano CFC sostituiti quali HFC-410A (R-410A), una miscela azeotropica di HFC-32 (difluorometano, CH_2F_2) al 50% e 50% di HFC-125 (pentafluoroetano, C_2HF_5).

Anche l'**ossido di azoto** (generato in processi di combustione) può interferire sottraendo ozono:



I freon raggiungono la stratosfera in concentrazione bassa (avendo alto P. M.), ma hanno comunque effetti molto dannosi a causa della ciclicità delle reazioni.

A questo si aggiunge la presenza dello strato di **inversione termica**, causato dalla forte esotermicità della terza reazione (dove anche l'energia del fotone viene convertita in energia cinetica) che ostacola la dispersione negli strati alti.

IL PROBLEMA DELL'OZONO (2)

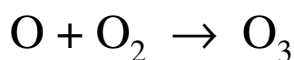
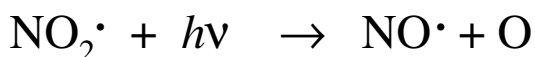
(da Vesilind et al., Cap. 18, p. 365-367)

In Antartide, dal 1950 al 1986, la concentrazione di ozono è diminuita da 320 a 200 **Dobson** (unità di misura per la quantità totale in una colonna alta come l'atmosfera).

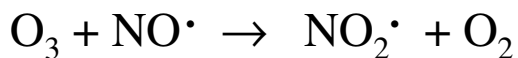
Sfortunatamente, il problema dell'ozono non si limita alla sua crescente **scarsità nella stratosfera**, ma riguarda anche la sua **presenza dannosa nella troposfera**. I due fenomeni non sono collegati tra di loro.

O₃ (ossidante e inquinante tossico) non viene immesso direttamente nell'atmosfera (come CO), ma viene prodotto fotochimicamente per reazione con altri inquinanti nell'aria. Da qui, l'origine del termine **inquinamento fotochimico**.

I gas di scarico delle automobili sono tra i principali responsabili. La produzione di ozono inizia con la fotolisi del biossido di azoto, da parte di radiazioni con $\lambda < 430 \text{ nm}$, seguita da reazione tra ossigeno atomico e molecolare:



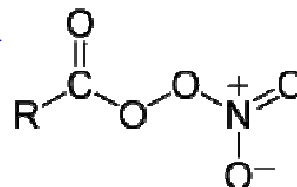
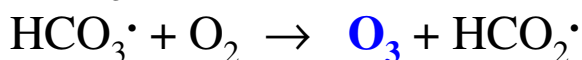
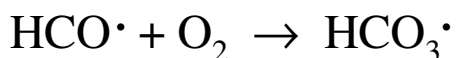
Sia O che O₂ che O₃ sono specie diradicaliche (2 elettroni spaiati). L'ozono formato può poi reagire con il radicale NO \cdot per formare di nuovo biossido di azoto e ossigeno molecolare:



Il problema dell'ozono (2) /continua/

In presenza di radicali, generalmente associati a sostanze organiche volatili (SOV), l'ultima reazione è in competizione con la sottrazione di NO• da parte di questi radicali, con un conseguente accumulo di ozono.

Altre reazioni sono coinvolte nello **smog fotochimico**:



Questi ultimi sono composti irritanti per gli occhi e le vie respiratorie. Come gli altri presenti nello smog fotochimico, sono inquinanti secondari, ovvero non sono direttamente immessi in atmosfera, ma si formano tramite reazioni radicaliche.

Distribuzione temporale e spaziale di O₃ (da: “*Ozono e smog fotochimico*”, 1998, Maggioli Editore, Rimini).

La concentrazione attuale di ozono nella troposfera è doppia rispetto ad un secolo fa. C'è un marcato andamento stagionale, con massimi nei mesi estivi e minimi in quelli invernali, dovuto alla maggiore intensità della radiazione solare in estate.

Il problema dell'ozono (2) /continua/

L'andamento è presente ovunque, anche se le variazioni dipendono dalle caratteristiche morfologiche e dal livello di inquinamento. È anche presente un andamento giornaliero, con un picco di concentrazione a livello del suolo nelle prime ore pomeridiane, dovuto sia alla produzione fotochimica sia ad un rimescolamento dell'atmosfera che porta in basso ozono formatosi nella troposfera più alta.

La relazione tra concentrazioni di precursori (NO_x e SOV) e la concentrazione di O_3 è complessa, non lineare, a causa della complessità delle reazioni possibili e varietà di specie coinvolte.

Inoltre, gli episodi di smog fotochimico non investono solo le aree dove vengono prodotti gli inquinanti precursori. La massa d'aria contenete gli inquinanti, infatti, si sposta con i moti atmosferici. Spesso vengono rilevati picchi di ozono non dove vengono emessi gli inquinanti, ma nelle località sottovento.

Il traffico veicolare è il maggiore imputato per la presenza di inquinamento fotochimico. L'uso di gas compressi (metano, GPL) riduce notevolmente la produzione di NO_x . L'aggiunta di carburanti ossigenati (alcooli) presenta invece l'aspetto negativo di produzione di aldeidi nei gas di scarico.

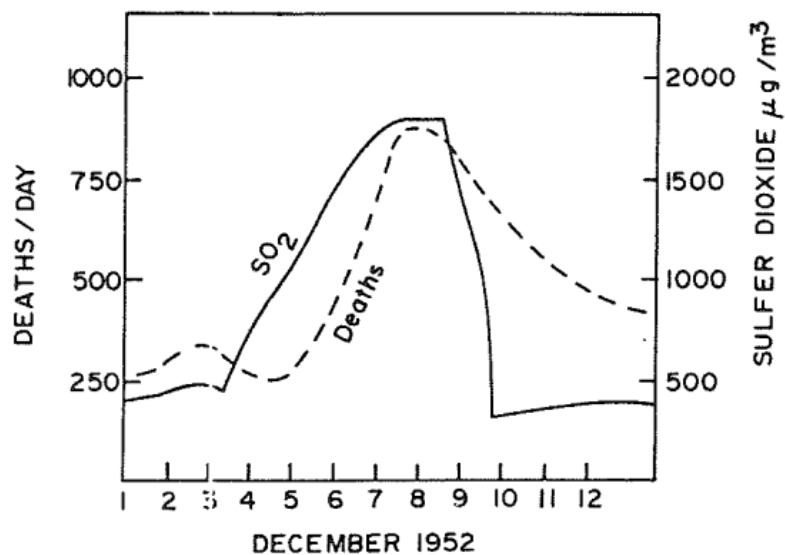
INQUINAMENTO DA COMBUSTIONE

(da Vesilind et al., Cap. 18, p. 355-357)

L'inquinamento atmosferico non è un problema solo recente. Il re Edoardo II di Inghilterra (1307-1327) cercò di abbattere il “*fumo insopportabile*” proibendo la combustione di carbone durante le riunioni del Parlamento. Cercarono di affrontare il problema anche diversi successori nel corso dei secoli, come Enrico V ('400) e Carlo II ('600). Una commissione di studio nominata da quest'ultimo propose anche di spostare le industrie nella periferia di Londra e di creare una “*cintura verde*” tutt'attorno alla città, anche se tali provvedimenti non furono mai attuati. Né in Inghilterra né nel resto del mondo si cominciò a fare qualcosa di efficace a questo riguardo fino a dopo la seconda guerra mondiale, sotto la spinta di due gravi episodi in cui diversi decessi furono attribuiti direttamente ad alti livelli di inquinamento.

Il primo capitò a **Donora** (Pennsylvania) nel 1948, dove erano presenti tre industrie pesanti. Per particolari condizioni meteorologiche si verificò una condizione di inversione termica che impedì ai fumi inquinanti di disperdersi. Il fumo era divenuto densissimo, con nuvole di carbone che limitavano la visibilità a pochi metri. La squadra ospite di football sospettava che i locali avessero organizzato di proposito quella situazione, per alterare l'andamento della partita. Dopo alcuni giorni iniziarono i decessi (21).

Nel dicembre 1952, a Londra, si verificò il *killer smog*, un denso fumo a livello del suolo, simile a quello di Donora, persistente per oltre una settimana. La visibilità era tanto bassa che gli autisti di bus dovevano spesso scendere per vedere la strada. Il **diossido di zolfo** e il **monossido di carbonio** erano presenti nell'aria con livelli pari a sette e dodici volte, rispettivamente, quelli normali.



La figura mostra il livello di SO₂ misurato durante quei giorni e insieme al diagramma dei decessi giornalieri durante il *killer smog*. Tuttavia, è improbabile che il diossido di zolfo da solo sia stato responsabile. Più probabile che ci sia stato l'effetto concomitante e sinergico di altri inquinanti, oltre al clima freddo.

Inquinamento da combustione /continua/

La combustione di fossili (petrolio, carbone, ...) per industrie, impianti termoelettrici, riscaldamento domestico, trazione veicolare, ecc., immette nella atmosfera miliardi di tonnellate all'anno di sostanze indesiderate.

- CO_2 : aumento temp. media atmosf. (effetto serra).
- CO : danni alla salute, anche per esposizione a quantità ridotte se per tempi lunghi.
- SO_x (ossidi di S, in quantità maggiore in carbone e gasolio): provocano danni respiratori e danno luogo a piogge acide.
- NO_x : piogge acide e formazione di nitrosammine ($\text{R}_2\text{N}-\text{N}=\text{O}$) cancerogene.
- HC (idrocarburi: aldeidi, chetoni, IPA = idrocarburi policiclici aromatici): cancerogeni.
- PARTICOLATO : particelle carboniose che inglobano HC; si forma soprattutto nella combustione di HC ad alto peso molecolare, di cui è ricco il gasolio. È coinvolto nelle nebbie acide per assorbimento di SO_x in aria umida; particolarmente pericoloso quello di dimensioni ridotte (μm), perchè penetrano nei bronchi.

Per la legge di Stokes sono le più lente a ricadere, quindi più cariche di inquinanti.

$$v = \frac{2(\rho - \rho_m) g r^2}{9\eta}$$

Ulteriori effetti dannosi derivano dalle reazioni con la radiazione solare (**inquinamento fotochimico**).

PIOGGE ACIDE - Il consumo dei combustibili fossili è una delle principali cause delle piogge acide. I principali componenti acidi presenti nelle piogge sono gli ossidi di zolfo (SO_x) e gli ossidi d'azoto (NO_x). La loro presenza in atmosfera è in parte naturale; attività umane ne hanno però aumentato la loro quantità.

I danni delle piogge acide si osservano su:

- Vegetazione poiché gli acidi vengono assorbiti dalle piante sia tramite lo scambio gassoso delle foglie, sia dal terreno, con riduzione nell'accrescimento e della capacità nutritiva.
- Materiali da costruzione. Gli inquinanti presenti nell'atmosfera si sciolgono con l'acqua piovana e tornano a contatto con le superfici che così vengono corrose. Molti monumenti sono continuamente ristrutturati per essere salvati come anche ponti, edifici e altro. Anche il cemento armato può essere degradato dall'acido solforico contenuto nelle piogge.
- Salute dell'uomo sia tramite l'inalazione di queste sostanze che indirettamente mediante l'ingerimento di alimenti tossici. Provocano patologie respiratorie e circolatorie, oltre ad aumentare il rischio di forme tumorali ai polmoni. Notare che le microgoccioline che possono penetrare nei polmoni, avendo una minore velocità di caduta (Diapo N. 5), hanno più tempo per assorbire inquinanti dall'atmosfera. Esistono centrali a carbone che, grazie a un sistema di abbattimento e controllo delle emissioni, non disturbano la popolazione. Il carbone va considerato quindi una fonte di energia accettabile, ma solo in attesa di altre fonti di energia rinnovabile.

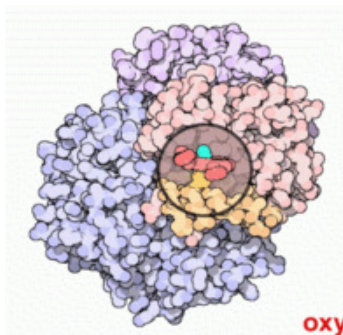
Ossido di carbonio e carbossiemoglobina

EFFETTI DEL CO LEGATO ALL'EMOGLOBINA

L'**emoglobina** è una proteina globulare solubile di colore rosso presente nei globuli rossi nel sangue, responsabile del trasporto di O_2 ai tessuti che ne abbisognano. Un pericolo per la respirazione è costituito dal monossido di carbonio (CO): l'emoglobina ha una affinità 200 volte superiore per questo gas che per l'ossigeno.

Inqui-nante	Livello di allarme
SO ₂	250 $\mu g/m^3$
NO ₂	400 $\mu g/m^3$
CO	30 mg/m^3
O ₃	240 $\mu g/m^3$

% HbCO	Effetti
<1	nessun disturbo
1 - 2	effetti osservabili
2 – 5	sistema nervoso e vista
5 – 10	disturbi cardiaci e respiratori
10 – 80	mal di testa, morte



Accumulo (%) di HbCO nel sangue per tempi lunghi di esposizione in condizioni normali di T e P :

$$\% \text{ HbCO} = 0.5 + 0.16 [\text{CO}]_{\text{ppm}}$$

Effetto di CO con $p = 30 \text{ mg}/m^3$ (livello di allarme)

$$\begin{aligned} [\text{CO}]_{\text{ppm}} &= [p (\text{mg}/m^3) / M_{\text{CO}} (\text{g}/\text{mol})] \text{ mmol}/m^3 \times V_0 (\text{L}/\text{mol}) \\ &= \text{mL}/m^3 \quad \Rightarrow \quad (30/28) \times 22.4 = 24 \text{ ppm (in volume)} \\ &\Rightarrow \quad \% \text{ HbCO} = 4.34 \quad \text{con effetti non trascurabili} \end{aligned}$$

DECRETO LEGISLATIVO del 13-08- 2010, N. 155

(allegato XI)

Sostanza che
presente nell'aria
ambiente può avere
effetti dannosi sulla
salute Umana o
sull'ambiente

Livello che deve essere raggiunto
entro un termine prestabilito e
che non deve essere
successivamente superato

INQUINANTE	PERIODO DI MEDIAZIONE	VALORE LIMITE	
Biossido di zolfo	Orario (non più di 24 volte all'anno)	350	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
	Giornaliero (non più di 3 volte all'anno)	125	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Biossido di azoto	Orario (per non più di 18 volte all'anno)	200	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
	Annuo	40	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Benzene	Annuo	5	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Monossido di carbonio	Media max giornaliera su 8 ore	10	mg/m^3
Particolato PM 10	Giornaliero (non più di 35 volte all'anno)	50	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
	Annuo	40	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Particolato PM 2.5	Annuo al 2010 (+MT) [valore di riferimento]	29	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
	Annuo al 2015	25	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Piombo	Anno	0.5	$\mu\text{g}/\text{m}^3$

Livello oltre il quale sussiste pericolo per la salute umana, il cui
raggiungimento impone di assicurare informazioni adeguate e tempestive.

INQUINANTE	PERIODO DI MEDIAZIONE	Soglia di Allarme	
Biossido di zolfo	Per 3 ore consecutive in una stazione con rappresentatività $> 100 \text{ km}^2$	500	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Biossido di azoto	Per 3 ore consecutive in una stazione con rappresentatività $> 100 \text{ km}^2$	400	$\mu\text{g}/\text{m}^3$

Valori limite + margine di tolleranza per il PM2.5

Decreto legislativo 155 del 13/08/2010 e successive
modifiche del Decreto Legislativo 24/12/2012, N.250 -
Decisione 2011/850/UE

Anno	LV + MT
2008	30
2009	29
2010	29
2011	28
2012	27
2013	26
2014	26
2015	25

CO IN AMBIENTI NON AERATI

ESERCIZIO (7, II) p. 137

Un'autovettura alimentata a benzina, alla velocità di 80 km/h presenta un'emissione di CO di 12 g/km . Con il motore al minimo, l'emissione è circa doppia.

Calcolare la concentrazione $[CO]_{ppm}$ in ambiente chiuso di volume 65 m^3 dopo 10 minuti di funzionamento al minimo.

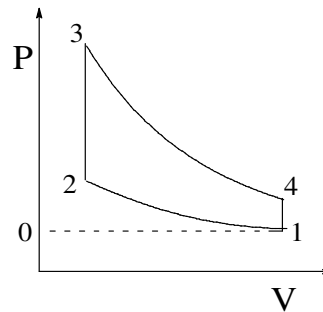
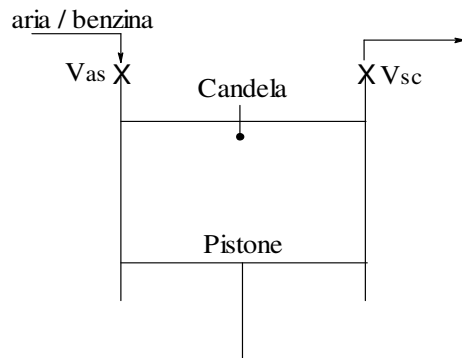
La concentrazione $\rho_{CO} \text{ mg}/m^3$ sarà:

$$\begin{aligned}\rho_{CO} &= 12 \cdot 10^3 \text{ mg}/km \cdot 80 \text{ km}/h \cdot 10/60 \text{ h} \cdot 2/65 \text{ m}^3 \\ &= 4923 \text{ mg}/m^3\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}[CO]_{ppm} &= (4923 \text{ mg}/m^3 / 28 \text{ g}/mol) \times 22.4 \text{ L}/mol = \\ &= 3938.4 \text{ ppm}\end{aligned}$$

un valore che si commenta da sé confrontando con il livello di allarme di 30 mg/m^3 .

MOTORI A BENZINA (Ciclo Otto)



Nikolaus August Otto

0-1: aspirazione aria; 1-2: compressione (adiab., rev.);
2-3: scoppio; 3-4: espansione (adiab., rev.); 4-1-0: scarico.

Non si tratta di un ciclo vero e proprio, perché lo stato iniziale (aria-benzina) non è identico a quello finale (gas di scarico). Per lo studio termodinamico si adotta un modello dove una certa massa di gas (inerte) con la stessa capacità termica della miscela compie un ciclo, ricevendo dall'esterno un calore (Q) nella fase di scoppio pari a quello di combustione.

$$Q_{23} - Q_{41} - L = \Delta U = 0 \Rightarrow L = Q_{23} - Q_{41}$$

Il rendimento è

$$\Lambda_{Ot} = \frac{L}{Q_{23}} = 1 - \frac{Q_{41}}{Q_{23}} = 1 - \frac{C_v (T_4 - T_1)}{C_v (T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

Per un processo adiabatico reversibile, ponendo

$\gamma = C_p/C_v$ e ricordando che per gas ideali $C_p - C_v = nR$,

$$T_{fin}/T_{in} = (V_{in}/V_{fin})^{nR/C_v} = (V_{in}/V_{fin})^{\gamma-1},$$

e poiché $V_1 = V_4$ e $V_2 = V_3$, si ottiene :

$$T_1 = T_2 \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} ; \quad T_4 = T_3 \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^{\gamma-1} = T_3 \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1}$$

Infine, ponendo $V_1/V_2 = r_{vo}$ (rapporto volumetrico di compressione) si ottiene :

$$\Lambda_{Ot} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{(T_3 - T_2) \cdot (1/r_{vo})^{\gamma-1}}{T_3 - T_2}$$

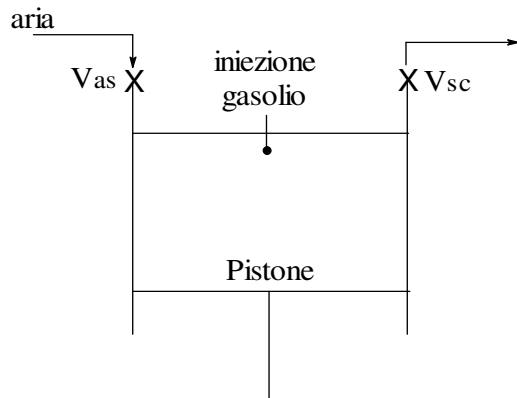
$$\Rightarrow \Lambda_{Ot} = 1 - \frac{1}{r_{vo}^{\gamma-1}}$$

Per gas ideale diatomico ad alta T , $\gamma = 4/3 = 1.33$, quindi Λ_{Ot} aumenta con r_{vo} . Con $r_{vo} = 11$ si trova $\Lambda_{Ot} = 1 - 0.45$. Non è possibile aumentare r_{vo} a piacere perché al diminuire di V_2 si ha detonazione (per aumento di T e P). Da qui la necessità di antidetonanti (ciascuno con i propri inconvenienti).

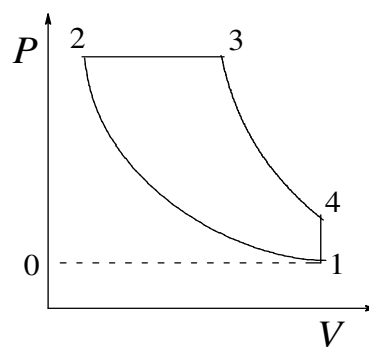
N.O. (numero di ottano) è posto = 0 per n -pentano (scarsa resistenza a detonazione) e = 100 per isoottano (che detona per valori alti di r_{vo}).

Il GPL (propano e butano) ed il metano, che hanno N.O. > 100, sono quindi indicati per un migliore rendimento e, inoltre, producono gas di scarico meno inquinanti.

MOTORI A GASOLIO (Ciclo Diesel)



$$P_2 = 40 \text{ atm} ; T_2 = 600^\circ \text{C}$$



Rudolf Diesel
1883

0-1: aspirazione aria; 1-2: compressione aria (adiab., rev.);
2-3: iniezione gasolio e parziale espansione; 3-4: espansione (adiab., rev.); 4-1-0: scarico.

I motori a gasolio superano il problema della detonazione perché la fase di compressione opera solo sull'aria. Nello stadio 2-3 iniezione e combustione avvengono mentre il cilindro è già in espansione, a P circa costante.

$$Q_{23} - Q_{41} - L = \Delta U = 0 \Rightarrow L = Q_{23} - Q_{41}$$

$$\Lambda_{Di} = \frac{L}{Q_{23}} = 1 - \frac{Q_{41}}{Q_{23}} = 1 - \frac{C_v (T_4 - T_1)}{C_p (T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{\gamma (T_3 - T_2)}$$

In questo caso: $V_4 = V_1$ e $P_2 = P_3$; ($nR =$) $P_2 V_2 / T_2 = P_3 V_3 / T_3$

Si pone $\alpha = V_3 / V_2$; $r_{vo} = V_1 / V_2$

$$\Rightarrow T_3 = T_2 \cdot P_3 V_3 / P_2 V_2 = \alpha T_2 ; (T_3 - T_2) = T_2 (\alpha - 1)$$

$$T_4 = T_3 \left(\frac{V_3}{V_1} \right)^{\gamma-1} = T_3 \left(\frac{V_3}{V_2} \cdot \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = T_3 \left(\alpha \cdot \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1}$$

$$\Rightarrow T_4 = T_2 \alpha^\gamma \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} ; T_1 = T_2 \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1}$$

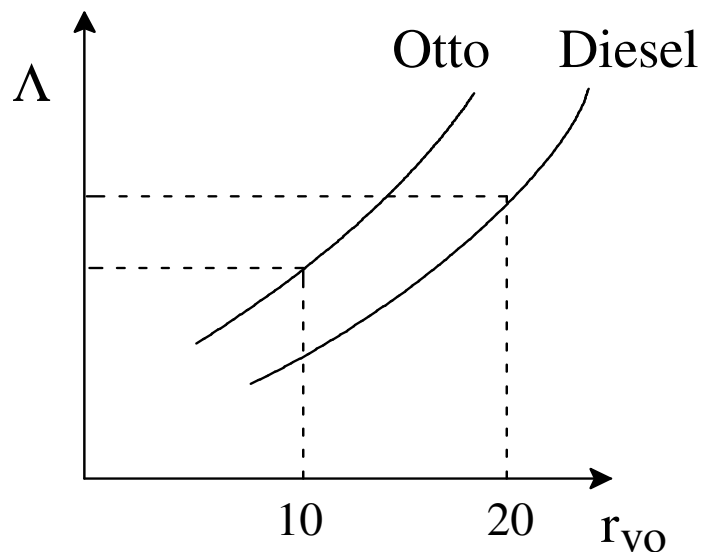
$$\Rightarrow T_4 - T_1 = \frac{T_2}{r_{vo}^{\gamma-1}} (\alpha^\gamma - 1)$$

$$\Lambda_{Di} = 1 - \frac{1}{r_{vo}^{\gamma-1}} \cdot \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{(\alpha^\gamma - 1)}{(\alpha - 1)}$$

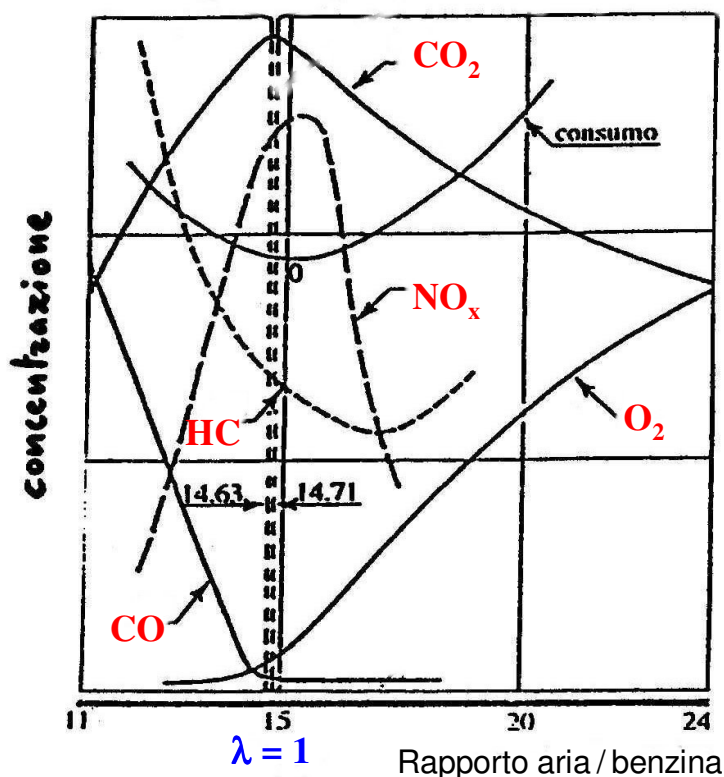
circa = 1.14
con $\alpha = 2$ e
 $\gamma = 4/3$

Confrontando con $\Lambda_{Ot} = 1 - \frac{1}{r_{vo}^{\gamma-1}}$ si vede

che a parità di rapporto volumetrico è superiore il rendimento del motore a benzina, ma il Diesel è favorito dalla possibilità di raggiungere alti rapporti volumetrici (> 20) poiché viene compressa solo l'aria e non vi sono problemi di autodetonazione.



IMMISSIONI NELL'ATMOSFERA DA VEICOLI A MOTORE



Il rapporto stechiometrico aria/benzina ($\lambda = 1$) si ha quando il **rapporto in massa è = 14,7**. Questa è la **condizione di minore consumo**.

L'alimentazione a carburatore causa scostamenti sensibili da $\lambda = 1$, a differenza di quella a iniezione elettronica.

Nei motori a benzina, il benzene e altri aromatici (additivi antidetonanti) incombusti possono essere abbattuti con catalizzatori ossidanti (leghe Pt-Rh) detti trivalenti perché abbattano HC, CO (ossidati) e NO_x (ridotti a N₂). E' però importante mantenere il rapporto aria/benzina vicino a quello stechiometrico ($\lambda = 1$, rapporto in massa = 14.7).

Le marmitte catalitiche presentano comunque alcuni inconvenienti, tra cui: scarsa efficacia durante l'avviamento e quando il motore è al minimo (come nel traffico urbano); rilascio di metalli pesanti sospetti di produrre effetti nocivi sulla salute; possibilità di "avvelenamento" (perdita di efficacia); alto costo.

Composizione gas di scarico autoveicoli (benzina e Diesel)

Inquinante	minimo	acceleraz.	regime	deceleraz.
CO (%)	4-9	0-8	1-7	2-9
HC (ppm)	500-1000	50-80	200-800	3000-12000
NO _x (ppm)	10-50	1000-4000	1000-3000	5-50

Composizione gas di scarico (unità arbitrarie comparative)

Tipo	CO	HC	NO _x	Particolato
Benzina	12	2.5	1.5-3	0.002-0.008
Diesel	1.2-1.7	0.25-0.75	0.75-1.2	0.2-0.4

Il **Diesel è meno inquinante** perchè alimentato con miscela povera (alto valore di λ); gli inquinanti CO e HC vengono ulteriormente ridotti con catalizzatori (ossidanti) bivalenti; il motore a gasolio ha però lo svantaggio di grandi emissioni di **particolato**.

In definitiva, sono molto più "puliti" metano e GPL che hanno un minore peso molecolare e non necessitano di antidetonanti.